ORSAY
N° d'ordre : 2431

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Philippe JEAN-BAPTISTE

ETUDE DE LA REDISTRIBUTION DES CATIONS DANS LES OXYDES MIXTES (UCe) O_2 ET (UPu) O_2 SOUS GRADIENT THERMIQUE

Soutenue le 14 mai 1981, devant la Commission d'Examen

MM.	PHILIBERT	Président
	GERDANIAN	
	BAUMARD	Examinateurs
	FROMONT	
	PATTORET	

ORSAY
N° d'ordre : 2431

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Philippe JEAN-BAPTISTE

ETUDE DE LA REDISTRIBUTION DES CATIONS DANS LES OXYDES MIXTES $(UCe)O_2$ ET $(UPu)O_2$ SOUS GRADIENT THERMIQUE

Soutenue le 14 mai 1981, devant la Commission d'Examen

MM.	PHILIBERT	Président
	GERDANIAN	
	BAUMARD	Examinateurs
	FROMONT	
	PATTORET	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans le Département d'Etude des Combustibles à base de Plutonium (Section d'Etude des Matériaux Actinides).

J'exprime tous mes remerciements à Messieurs PASCARD et MARIN pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me proposant cette étude.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs PHILIBERT et GERDANIAN ainsi qu'à Messieurs BAUMARD et PATTORET d'avoir accepté de faire partie du jury et de l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur FROMONT qui a dirigé ce travail avec compétence et dynamisme, pour ses nombreux et fructueux conseils.

Je remercie également Monsieur DUCROUX pour son agréable et amicale collaboration, Monsieur CLOCHIATTI pour son assistance technique efficace ainsi que tous mes camarades de laboratoire et mes collègues du DECPu pour leur aide, leurs conseils et leur sympathie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0032

		Pages
I.	INTRODUCTION	1
	I.1. Avant-propos	2
	I.2. Etat actuel des études de thermomigration dans les oxydes $(UPu)O_2$ et $(UCe)O_2$	3
	I.3. Propriétés thermodynamiques d'$(UPu)O_2$	5
II.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSE	11
	II.1. Principe de l'étude expérimentale	11
	II.2. Préparation des échantillons	13
	II.2.1. Mode opératoire	13
	II.2.2. Qualité des produits obtenus	13
	II.2.3. Elaboration d'échantillons à différents (O/M)	14
	II.3. Four à gradient thermique et appareillage	19
	II.3.1. Obtention d'un gradient de température	19
	II.3.2. Appareillage	19
	II.3.3. Caractéristiques géométriques des échantillons-Gainage	23
	II.4. Mesures électrochimiques. Contrôle du rapport (O/M) des oxydes	25
	II.4.1. Principe de la mesure	25
	II.4.2. Appareillage de mesure	25
	II.5. Mesure des profils de concentration en cations dans l'échantillon. Microsonde électronique	29
	II.5.1. Appareillage	29
	II.5.2. Calcul de la concentration	29
III.	THEORIE DE LA MIGRATION SOUS GRADIENT THERMIQUE	31
	III.1.Description phénoménologique de la thermodiffusion en phase solide.	31
	III.1.1. Equations phénoménologiques	31
	III.1.2. Détermination de la chaleur de transport	40
	III.2.Transport en phase gazeuse. Evaporation-condensation	43
	III.2.1. Calcul des pressions partielles des espèces gazeuses	43
	III.2.2. Modèlisation de la thermomigration des cations par la phase gazeuse	49
	III.2.3. Comportement du modèle	56

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX 61

IV.1. Mesures du $\overline{\Delta G_{O_2}}$ du système U - Ce - O 61

IV.1.1. Mesures de $\overline{\Delta G_{O_2}}$ en fonction de la température et de l'écart à la stoechiométrie dans $(UCe)O_{2\pm x}$ avec un électrolyte solide 61

IV.1.2. Mesures de $\overline{\Delta G_{O_2}}$ en fonction de la température et de l'écart à la stoechiométrie dans $(UCe)O_{2+x}$ par une méthode d'équilibre gazeux 72

IV.2. Mesure du coefficient d'interdiffusion des cations dans l'oxyde mixte $(UCe)O_2$. Influence de la température 77

IV.2.1. Expériences de diffusion en géométrie plane 77

IV.2.2. Interdiffusion UO_2/CeO_2 en géométrie sphérique 85

IV.2.3. Résultats expérimentaux 91

IV.3. Mesure des profils de température. 99

IV.4. Redistribution des cations dans $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ sous gradient thermique 109

IV.4.1. Description d'une expérience 109

IV.4.2. Résultats 110

IV.4.3. Influence des différents paramètres 112

IV.4.4. Interprétation 117

V. APPLICATION AU COMBUSTIBLE $(UPu)O_2$ EN PILE 125

V.1. Modèle de redistribution en phase gazeuse 125

V.2. Problème de la densification et de la formation du trou central 129

V.3. Comparaison du modèle et des résultats expérimentaux 131

CONCLUSION

ANNEXES

I. INTRODUCTION.

I.1. AVANT-PROPOS

L'oxyde mixte d'uranium et de plutonium est utilisé comme combustible dans les réacteurs nucléaires de la filière à Neutrons Rapides (type Phénix).

Ce combustible se présente sous forme de pastilles d'$(UPu)O_2$ fritté empilées dans des gaines d'acier inoxydable pour constituer les aiguilles fissiles. L'ensemble de toutes ces aiguilles, groupées en "*assemblages*", forme le coeur du réacteur, refroidi par une circulation de sodium liquide.

L'$(UPu)O_2$ est un matériau de faible conductibilité thermique [1,2,3]. De ce fait, il existe sous flux neutronique un gradient thermique radial important entre le coeur et la périphérie des aiguilles combustibles. Ce dernier, qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 6000°/cm. provoque de nombreuses modifications de la structure de l'oxyde : fissuration, migration de la porosité vers les températures élevées etc... L'examen d'une coupe transversale d'une aiguille irradiée conduit à distinguer : (fig.1)

- un trou central, formé par migration des porosités initiales et le recuit des fissures,
- une zone de grains colonnaires, qui a été balayée par ces porosités,
- enfin, une zone corticale dont la structure s'est sensiblement conservée et reste donc analogue à celle après frittage.

Le gradient thermique donne lieu également à des phénomènes de redistribution des espèces chimiques présentes dans le combustible : oxygène, uranium, plutonium, produitsde fission solubles ou insolubles, ceci soit par effet SORET (Thermomigration en phase solide), soit par la phase gazeuse, les éléments les plus volatils se transportant alors préférentiellement vers les zones "froides".

La restructuration du combustible a une incidence notable sur la température de l'oxyde, qui présente en début de vie de l'aiguille un régime thermique élevé, tant que le jeu oxyde-gaine n'est pas rattrapé.

Durant cette période de "surchauffe" en particulier, les règlements de sûreté nucléaire interdisent toute fusion de l'oxyde. Cette fusion, qui surviendrait au coeur des aiguilles de combustible, pourrait être favorisée par une migration du plutonium vers le trou central, d'une part en accroissant l'énergie libérée au centre de l'oxyde et d'autre part en abaissant localement la température de fusion de celui-ci [4, 5].

On comprend dès lors qu'il ait été nécessaire de bien maîtriser ce phénomène, qui a justifié à lui-seul des irradiations spéciales [6] ainsi que des études de simulation en laboratoire.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objet du présent travail qui est l'étude de la redistribution des cations d'un oxyde mixte du type $(UPu)O_2$ soumis à un fort gradient thermique simulant les conditions existant dans les réacteurs.

I.2. RETROSPECTIVE SUR LES ETUDES DE THERMOMIGRATION DANS LES OXYDES $(UPu)O_2$ ET $(UCe)O_2$.

Les premières constatations expérimentales d'un phénomène de migration sous gradient thermique dans $(UPu)O_2$ datent des années 60 avec le début des examens de combustibles irradiés [7, 8, 9, 10].

Par la suite, de nombreux résultats d'irradiations ont été publiés. Ceux-ci sont très épars. Le nombre des paramètres intervenant dans ces phénomènes est important et il est très rare que ces derniers soient tous bien contrôlés, ce qui conduit souvent à des résultats apparemment incompréhensibles et contradictoires. Quelques études de simulation "*hors pile*" sont connues, en particulier les travaux de BOBER, SARI, SCHUMACHER et BEISSWENGER [11, 12, 13].

Mais ces expériences, trop partielles, demandent des approfondissements et des confirmations.

Sur le plan théorique, nombre d'auteurs ont tout d'abord incliné vers un mécanisme de thermomigration en phase solide, en particulier BOBER et SCHUMACHER [14, 15, 16, 17]. Des études ultérieures ont fait ressortir l'importance des phénomènes d'évaporation-condensation [18, 19, 20], ce qui a amené à reconsidérer sous un jour moins favorable la thermomigration en phase solide.

L'opinion généralement admise aujourd'hui consiste à faire une synthèse de ces deux mécanismes, reconnaissant l'importance du phénomène en phase gazeuse dans les premiers stades des irradiations et conservant la thermodiffusion en phase solide comme mécanisme plus lent, n'intervenant donc qu'à moyen et long terme [21, 22, 23, 24].

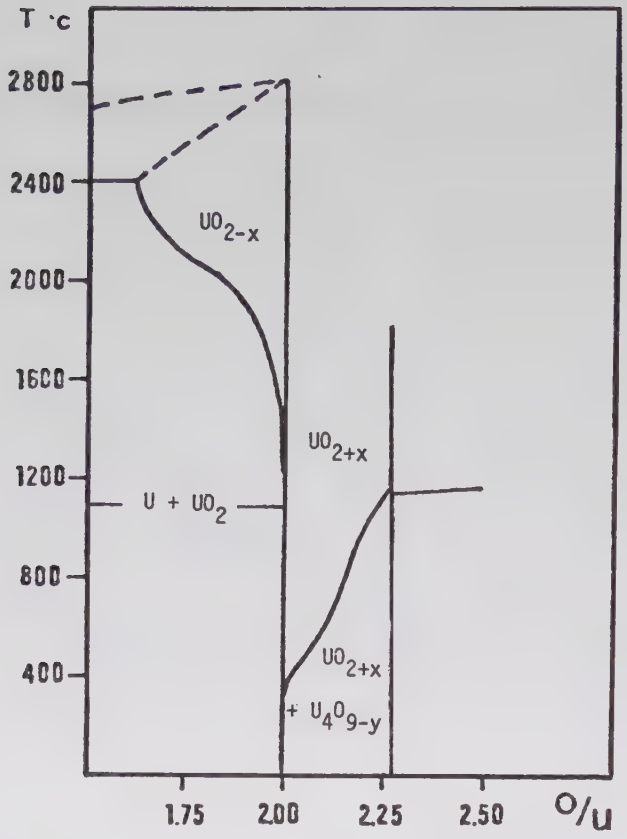


FIGURE 2

diagramme de phases de $UO_{2\pm X}$

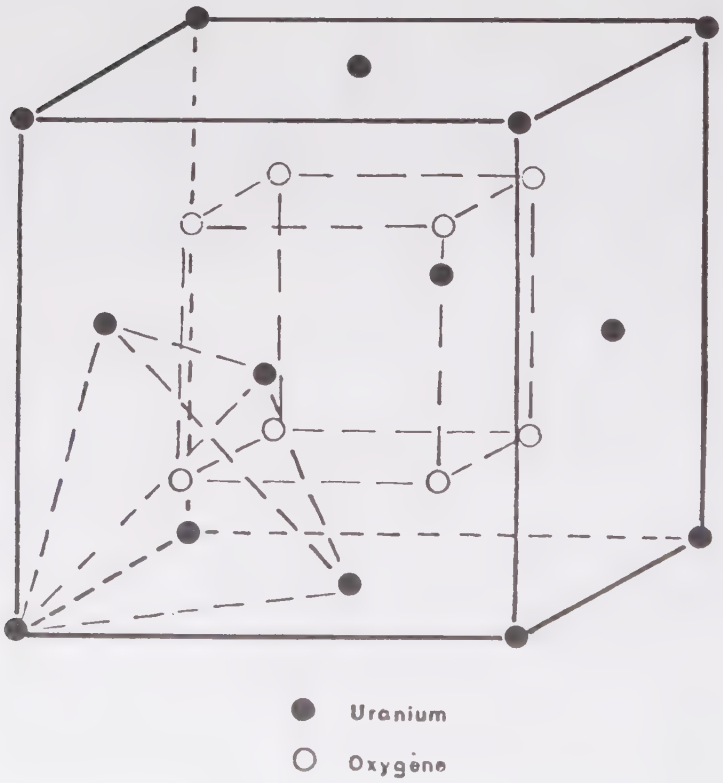


FIGURE 3

structure cristalline de $UO_{2\pm X}$

J9:Aiguille irradiée 5jours dans RAPSODIE

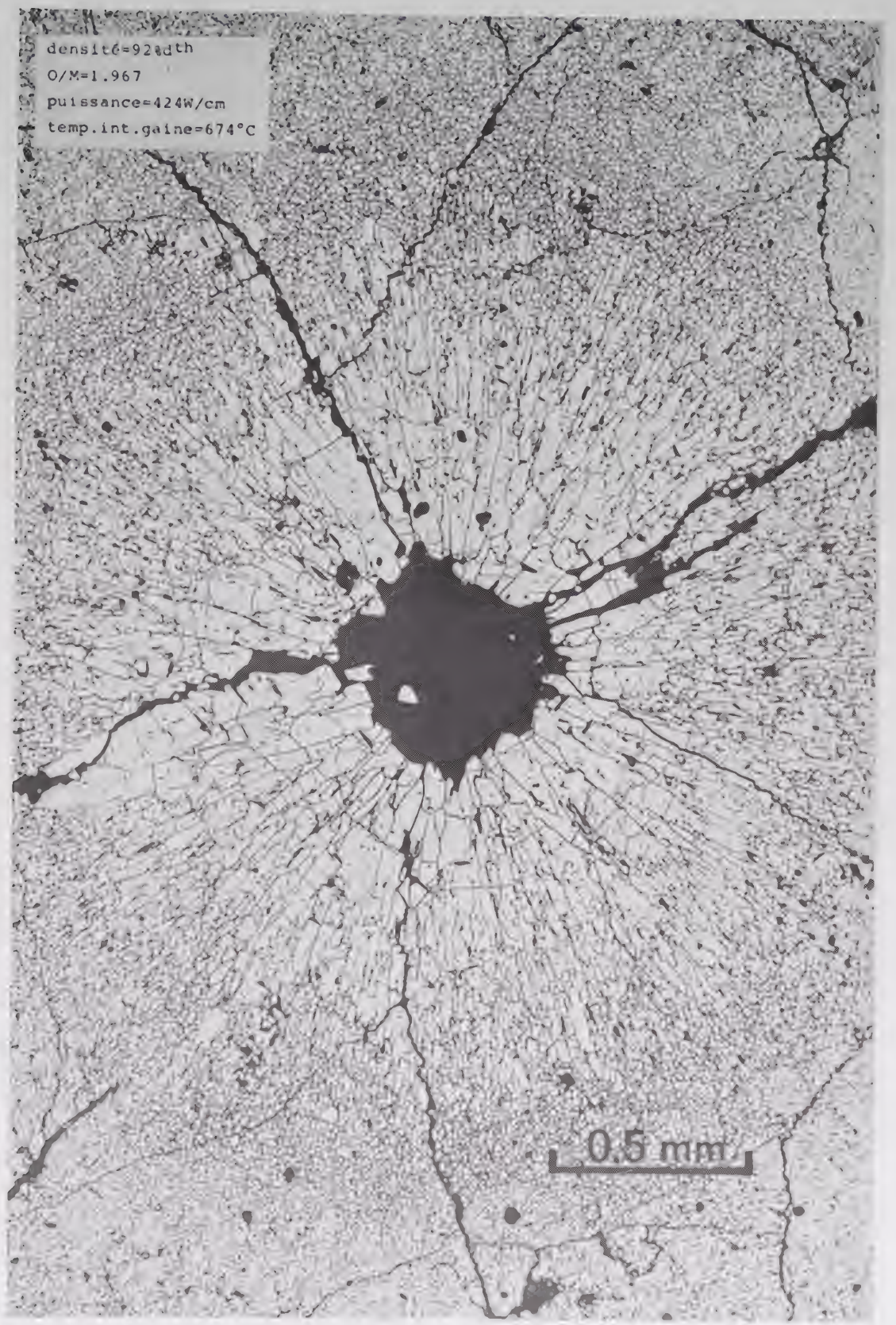
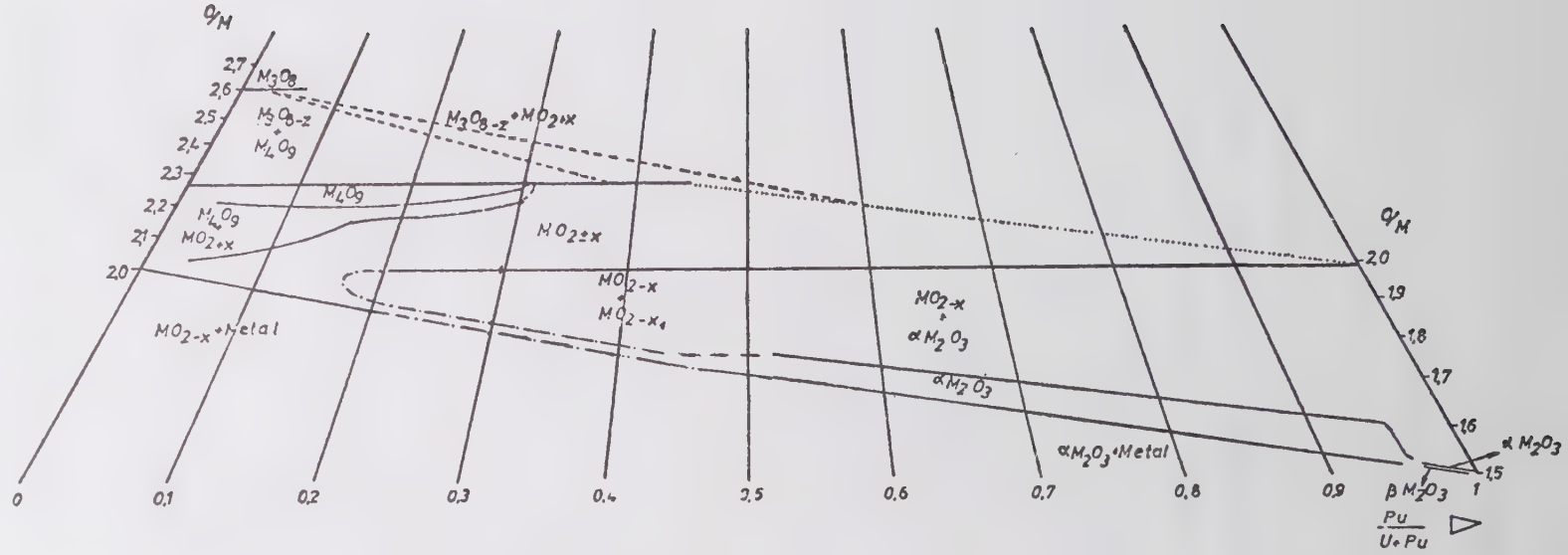


FIGURE 1

coupe micrographique d'une aiguille de combustible irradié



section isotherme du diagramme ternaire U-Pu-O entre O/M=1.5 et O/M=2.7 (à T=200°c)

FIGURE 6

Si les défauts du sous-réseau anionique (défauts majoritaires) ont été relativement étudiés, en revanche les défauts minoritaires associés, dans le sous-réseau des cations, sont mal connus. En se reportant à différents travaux [40], il semblerait que pour UO_{2+x}, l'on ait affaire à des lacunes d'uranium, V_u ,et dans UO_{2-x} à des interstitiels U_i.

De même, pour PuO_{2-x}, on pense à des interstitiels $(Pu)_i$. Ce sont donc ces types de défauts auxquels on doit s'attendre dans $(UPu)O_{2\pm x}$.

Ainsi, à la différence de certains autres oxydes également très étudiés tels que NiO ou FeO, la structure de défauts que nous venons d'évoquer entraîne une mobilité bien plus importante pour l'oxygène que pour les atomes métalliques. Le tableau suivant, pour exemple, donne les valeurs comparées des coefficients de diffusion chimique* des espèces anioniques et cationiques pour différentes températures dans $(UPu)O_2$ [41, 42].

TABLEAU 1

T(°C)	$\tilde{D}_{oxygène}$ (cm^2/s)**	$\tilde{D}_{cations}$ (cm^2/s)	$\tilde{D}_{oxyg.}/\tilde{D}_{cations}$
500	$4.5\ 10^{-7}$	$1.6\ 10^{-28}$	$2.8\ 10^{21}$
1000	$1.2\ 10^{-5}$	$8.6\ 10^{-18}$	$1.4\ 10^{12}$
1500	$5.0\ 10^{-5}$	$4.1\ 10^{-13}$	$1.2\ 10^{8}$
2000	$1.1\ 10^{-4}$	$1.7\ 10^{-10}$	$6.4\ 10^{5}$

(** O/M = 1.98 - Pu/(U+Pu) = 0.2).

Le plutonium est un élément radioactif (émetteur α particulièrement) hautement toxique. Son emploi impose un certain nombre de mesures rigoureuses destinées à garantir une pleine sécurité du travail. Toutes les manipulations et expériences ont lieu dans des boîtes à gants étanches et en dépression par rapport à l'extérieur. Ces contraintes augmentent très sensiblement la durée et la complexité de chaque manipulation.

---

* $\tilde{D}_{cations}$ représente le coefficient d'interdiffusion des cations U et Pu dans l'oxyde mixte $(UPu)O_2$

$\tilde{D}_{oxygène}$ est le coefficient d'autodiffusion chimique de l'oxygène dans l'oxyde, représentatif du phénomène de diffusion des anions dans leur propre sous-réseau en présence d'un gradient de potentiel chimique.

I.3. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D'$(UPu)O_2$

Le diagramme de phase du système U-O (fig.2) [25] présente de larges domaines monophasés et indique que le dioxyde d'uranium, UO_2, peut s'accomoder d'écarts à la stoechiométrie importants surtout dans le domaine surstoechiométrique. Cet oxyde cristallise dans une structure du type fluorite (CaF_2) avec un paramètre cristallin a = 5,470 Å [26] pour la composition stoechiométrique (fig.3).

L'oxyde de plutonium $PuO_{2.00}$ possède également cette structure cristalline avec un paramètre a = 5,396 Å [27]. Le diagramme de phase Pu — O montre d'autre part, un large domaine monophasé sous-stoechiométrique [28] (fig.4).

L'oxyde mixte $(U_{1-y}Pu_y)O_2$ formant par ailleurs une solution solide continue entre UO_2 et PuO_2, on comprend que ce dernier puisse également présenter de larges écarts à la stoechiométrie tout en conservant la même structure, ainsi que le montre le diagramme ternaire U-Pu-O (fig.6) [29, 30]. Quand la température augmente, le domaine d'existence des oxydes non-stoechiométriques monophasés s'étend rapidement vers les fortes teneurs en plutonium. Au-dessus de 700°C, les oxydes non-stoechiométriques existent dans tout le système U-Pu-O, avec des écarts à la stoechiométrie importants [31].

Sur le plan thermodynamique, l'oxyde mixte $(UPu)O_{2\pm x}$ peut être traité avec une bonne approximation comme une solution idéale d'UO_{2+x_1} et PuO_{2+x_2} [32] (x_1 et x_2 algébriques). Pour des températures inférieures à 1500°C, x_1 ou x_2 sont pratiquement nuls dans le cas des oxydes respectivement sous-stoechiométriques ou sur-stoechiométriques, ce qui veut dire que pour $(UPu)O_{2-x}$ l'uranium conserve la valence 4 et le plutonium est réduit à une valence comprise entre 3 et 4 tandis que pour $(UPu)O_{2+x}$, le plutonium conserve la valence 4 correspondand à $PuO_{2.00}$ et l'uranium est oxydé à une valence supérieure à 4.

En ce qui concerne la structure des défauts de ce type d'oxyde, les différents auteurs s'accordent pour reconnaître la lacune d'oxygène comme défaut majoritaire du domaine sous-stoechiométrique et l'interstitiel d'oxygène dans le domaine sur-stoechiométrique [33, 34, 35]. Cependant, ces défauts ne peuvent être considérés comme ponctuels et interagissent pour former des complexes. Différents modèles, basés sur des résultats d'analyse par diffraction de neutrons [36] et par mesures de densité et de paramètre cristallin ont d'ailleurs été avancés [37, 38, 39].

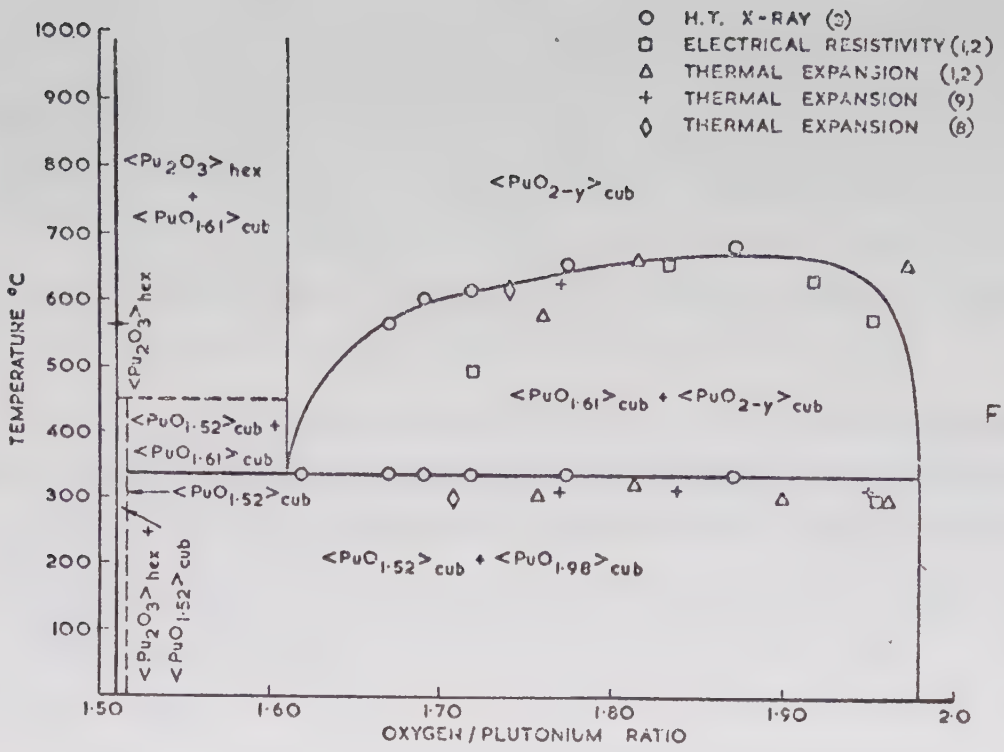


FIGURE 4

diagramme de phases du système Pu-O

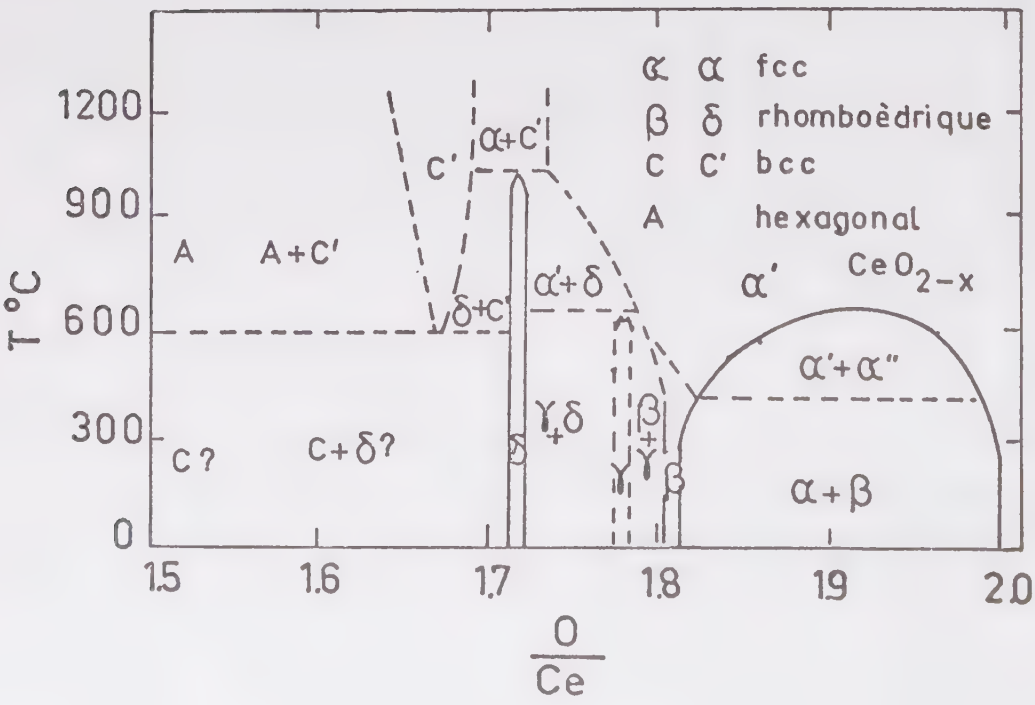


FIGURE 5

diagramme de phases du système Ce-O

Dans un premier temps, il a donc semblé intéressant de le simuler par un corps chimiquement proche mais non radioactif, ceci afin de permettre une mise au point plus rapide et plus facile des expériences de migration sous gradient thermique.

L'élément retenu a été le cérium. Ce corps fait partie de la famille des terres rares, correspondant au remplissage de la couche électronique 4f. Les recherches sur les systèmes PuO_{2-x} [43] et CeO_{2-x} [44] à haute température (T > 800°C) montrent une grande similitude des comportements thermodynamiques de ces deux oxydes. L'oxyde de cérium cristallise également dans la structure type CaF_2 (a = 5,410 Å pour $CeO_{2,00}$) [45]. Les diagrammes de phase Pu-O et Ce-O présentent de nombreuses analogies. En particulier, comme PuO_2, l'oxyde de cérium possède un large domaine sous-stœchiométrique monophasé [46] (Fig.5). Ainsi que nous le constaterons par la suite (chapitre IV.2) les coefficients d'interdiffusion du plutonium et du cérium dans leurs oxydes mixtes avec l'uranium, $(UPu)O_2$ et $(UCe)O_2$, sont du même ordre de grandeur, de même que le coefficient d'autodiffusion chimique de l'oxygène dans ces deux matériaux [47], ce qui constitue des similitudes supplémentaires.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSES.

II.1. PRINCIPE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Le principe de l'étude consiste à mesurer le profil de concentration du cérium et de l'uranium dans un échantillon $(UCe)O_2$ initialement homogène et soumis pendant une durée donnée à un gradient thermique connu.

Dans ces expériences, la température, le gradient de température, l'écart à la stœchiométrie, la densité, la nature du gaz de remplissage de la porosité, la durée de l'expérience, sont les principaux paramètres à prendre en compte.

Dans la mesure du possible, ces expériences sont menées en maintenant le bilan cationique constant.

En ce qui concerne l'oxygène, deux solutions sont envisageables :

. *bilan d'oxygène constant* : l'oxygène migre alors sous l'influence du gradient de température pour tendre vers un profil d'équilibre stationnaire.

Cette migration de l'oxygène a été étudiée par différents auteurs [48, 49, 50]. Dans le domaine sous-stœchiométrique (domaine qui nous intéresse plus particulièrement car il correspond aux conditions du combustible des réacteurs) l'ensemble de ces études s'accorde à constater que les atomes d'oxygène migrent vers les zones "froides". Le flux d'oxygène peut être décrit par une équation phénoménologique, issue de la thermodynamique des processus irréversibles, et faisant intervenir une "*chaleur de transport*" Q_o^* déterminée expérimentalement [51].

Ce flux est de la forme :

$$\vec{J}_o = \tilde{D}_o \left(\vec{\nabla} C_o + \frac{Q_o^*}{\frac{\partial u_o}{\partial C_o}} \frac{\vec{\nabla} T}{T} \right) \qquad [52]$$

$\vec{J}_o$ = flux d'oxygène

C_o = concentration en oxygène

μ_o = potentiel chimique de l'oxygène

T = température

$\tilde{D}_o$ = coefficient de diffusion chimique de l'oxygène.

La migration de l'oxygène étant beaucoup plus rapide que celle des cations, on peut supposer que cette espèce est en pseudo-équilibre permanent.

. *pression partielle d'oxygène (PO_2) imposée.*

Il est possible d'imposer autour de l'échantillon une pression partielle d'oxygène donnée à l'aide d'un mélange gazeux oxydo-réducteur tel que H_2 - H_2O ou encore CO - CO_2. Dans ce cas, chaque tranche d'oxyde, à une température T, avec un rapport Ce/U+Ce déterminé, se met à l'équilibre thermodynamique avec la pression d'oxygène de l'atmosphère extérieure. On obtient ainsi dans l'échantillon un profil de concentration d'oxygène contrôlé.

Pour les mêmes raisons que précédemment, au fur et à mesure de la diffusion des cations, on pourra considérer l'oxygène en pseudo-équilibre.

II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS D'$(UCe)O_2$

II.2.1. Mode opératoire.

Pour élaborer les composés $(UCe)O_2$ nécessaires à nos expériences, nous avons utilisé la méthode de frittage des poudres, méthode pour laquelle le laboratoire est particulièrement équipé. Toutes les manipulations ont été effectuées en boîtes à gants, sous atmosphère d'argon.

Dans un premier temps, les poudres d'oxyde d'uranium et de cérium sont pesées de façon à obtenir les rapports Ce/U+Ce désirés (voir Annexe 1). Ces poudres sont ensuite mélangées pendant 5 à 6 heures dans une jarre en rotation contenant des billes d'uranium métallique destinées à brasser intimement les deux espèces. Les quantités mélangées ne doivent pas être inférieures à 100 grammes.

Le mélange ainsi obtenu est pastillé dans une presse hydraulique sous 5 tonnes/cm^2 par compression uniaxiale.

Le frittage de ces pastilles est réalisé dans un four à 1400°C pendant une trentaine d'heures sous vide secondaire (10^{-6} Torr). A la suite de ce premier traitement, il se peut que les échantillons comportent encore de légères inhomogénéités à l'échelle de quelques dizaines de microns. Pour éviter ce risque, les pastilles sont concassées et tamisées (procédé CHAMOTTE). La poudre obtenue est à nouveau pressée pour obtenir des pastilles cylindriques (Ø = 7 mm, h = 10mm).

Le frittage final a lieu dans les mêmes conditions que précédemment. On peut également effectuer ce traitement de frittage sous atmosphère gazeuse (Argon, hélium, etc....).

II.2.2. Qualité des produits obtenus.

Nous avons élaboré des lots de pastilles d'oxyde mixte $(UCe)O_2$ de différents rapports (Ce/U+Ce) molaires, à savoir 20 % et 30 %, de différentes densités et frittés sous différentes atmosphères (vide secondaire, argon, hélium).

Les différentes densités ont été obtenues en jouant sur la granulométrie des poudres. Ces densités ont été mesurées par une méthode hydrostatique (voir annexe 1) et sont récapitulées dans le tableau suivant en les exprimant en pourcentage de la densité théorique.

Ce / U + Ce	Argon-hydrogène			Hélium			Vide secondaire		
30 %	95%	89%	78%	97%	94%	86%	97%	93%	82%
20 %							96%		

TABLEAU 2

Les photographies suivantes (fig.7) montrent l'aspect micrographique des échantillons selon la densité.

Une analyse par spectrométrie à étincelle a donné les résultats suivants (tableau 3). Le dosage du cérium permet de constater que les concentrations ont été obtenues à 0,1 % près.

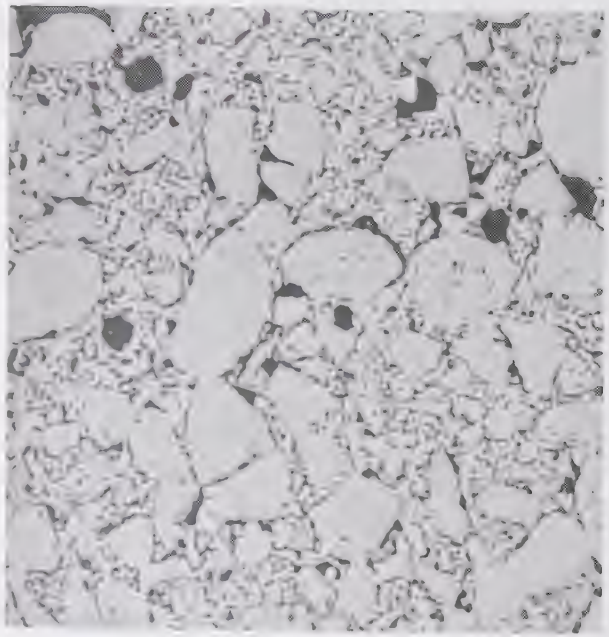
Des examens complémentaires effectués par microanalyse X sur une microsonde électronique CAMECA ont permis de s'assurer de la bonne homogénéité des échantillons (fig.8).

II.2.2. Elaboration d'échantillons à différents rapports O/M.

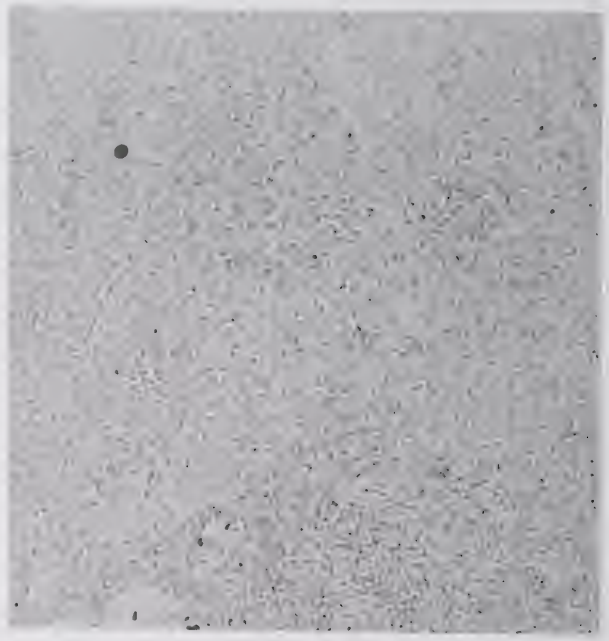
Les échantillons d'$(UCe)O_2$ obtenus après frittage sont sensiblement stœchiométriques. Pour obtenir un oxyde avec le rapport O/M désiré, on réalise un traitement thermique sous balayage de gaz oxydo-réducteur (mélange H_2-H_2O) dans un four composé d'un tube de quartz chauffé par un résistor en chromite de lanthane (fig.9).

Le principe de ce traitement est le suivant : à un rapport H_2/H_2O donné correspond, à chaque température, une pression partielle d'oxygène. Cette pression est celle de l'équilibre $H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2$ pour lequel on aura donc $PO_2 = K(T) \left(\frac{H_2O}{H_2}\right)^2$. L'échantillon, au cours du traitement thermique, se met à l'équilibre avec cette pression partielle d'oxygène et acquiert un certain écart à la stœchiométrie. Connaissant, par étalonnage (voir chapitre IV.1.) le réseau des courbes $PO_2 = f(T, O/M)$ pour l'oxyde considéré, il est donc possible d'imposer le rapport O/M désiré, et ceci de deux manières différentes :

d=82% d^{th}



d=89% d^{th}



d=97% d^{th}

100µ

aspect micrographique des échantillons d'$UCeO_2$ selon la densité

FIGURE 7

FIGURE 8

Echantillons	Al	B	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V	Zr
$UCeO_2$ 20 %	25	<0,2	<2	16	<4	30	<5	15	18	<5	30	<5	<5	<4	<20
$UCeO_2$ 30 %	25	<0,2	<2	16	<4	32	<5	10	15	<5	20	<5	<5	<4	<20

Analyse en p.p.m.

Ce en % atomique	% massique calculé	% massique mesuré
20	11,17	11,1 ± 0,3
30	17,45	17,1 ± 0,5

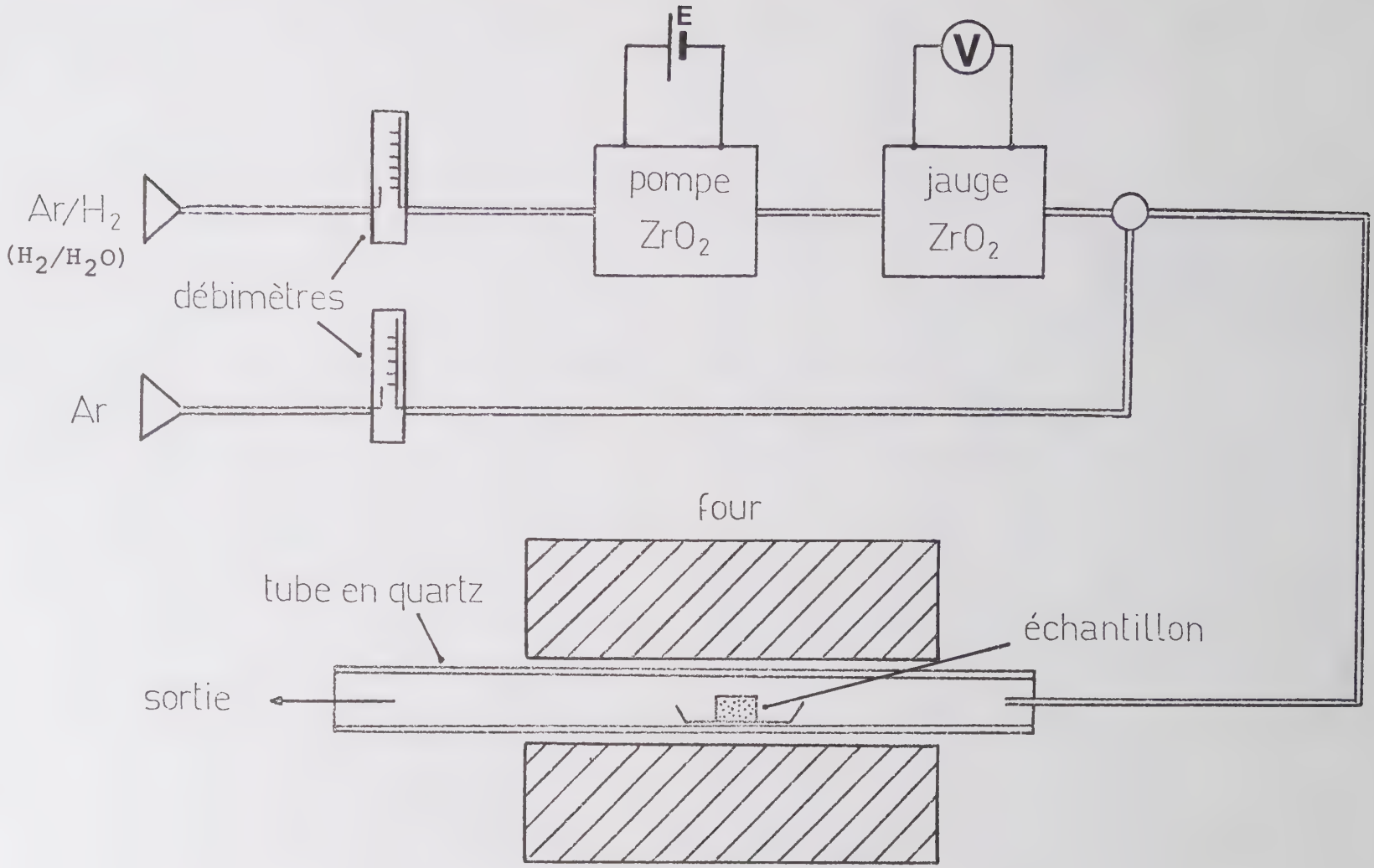
TABLEAU 3

. à une température donnée, on ajuste la pression partielle d'oxygène (et donc le rapport H_2/H_2O) du mélange oxydo-réducteur à l'aide d'une pompe électro-chimique en zircone yttriée (appareil décrit en annexe 2)

. pour un rapport H_2/H_2O donné, on ajuste la température à la valeur requise (procédé qui évite l'emploi d'une pompe à oxygène).

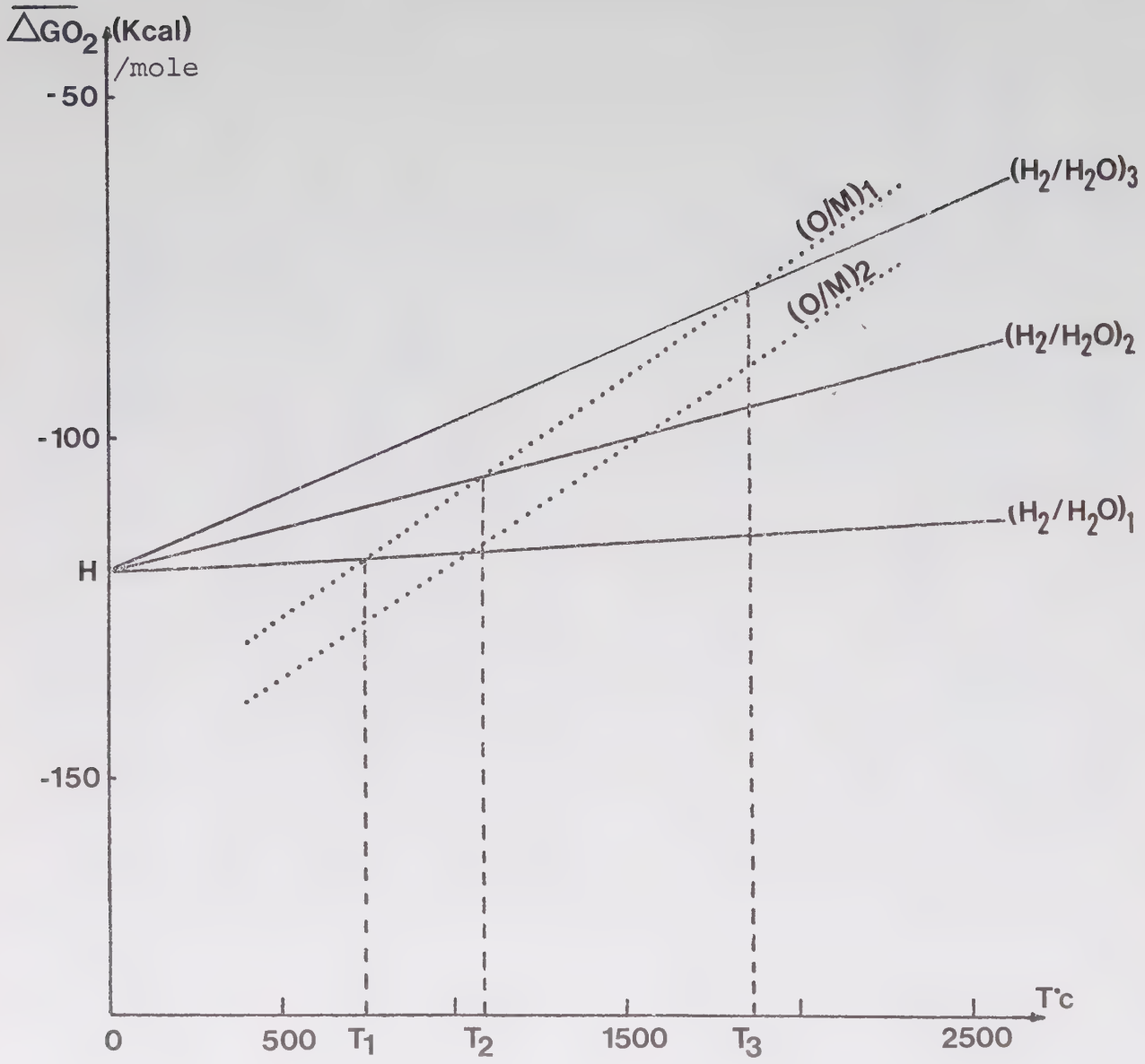
Ceci est résumé schématiquement sur le diagramme suivant (fig.10) sur lequel on peut observer que les différents couples $\left[T1, \left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_1\right]$, $\left[T2, \left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_2\right]$ $\left[T3, \left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_3\right]$.... aboutissent tous au même rapport O/M.

A la fin du traitement thermique, les échantillons sont trempés afin de conserver la stoechiométrie voulue. Pour ce faire, ils sont déplacés brusquement vers l'extremité froide du tube, en dehors du four. Nous avons vérifié par des mesures thermogravimétriques que cette trempe était efficace et que l'échantillon n'évoluait pas au cours de celle-ci.



dispositif d'oxydo-réduction des échantillons

FIGURE 9



oxydo-réduction des échantillons

schéma de principe

FIGURE 10

II.3. FOUR A GRADIENT THERMIQUE ET APPAREILLAGES

II.3.1. Obtention d'un gradient de température.

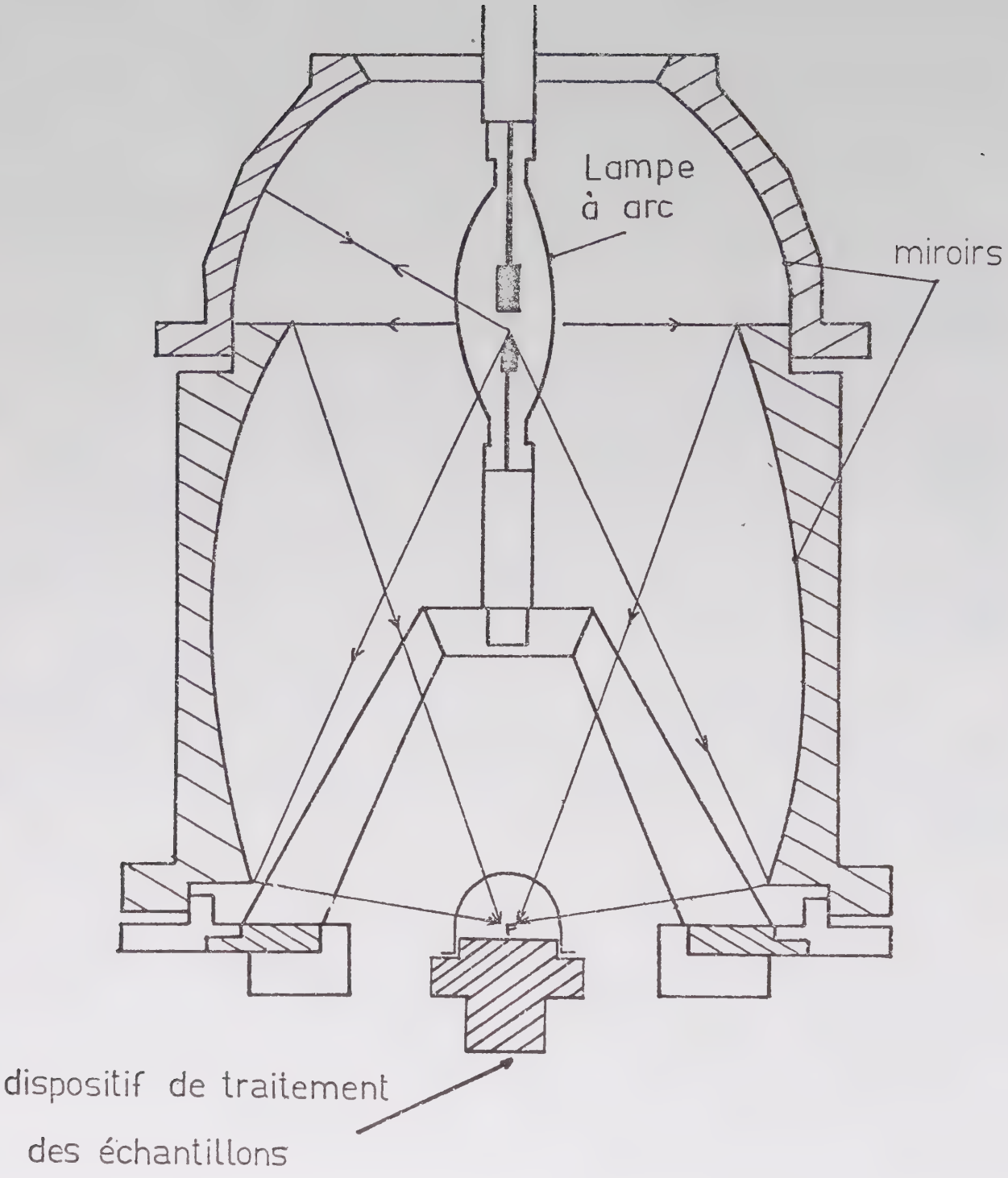
Le flux de chaleur nécessaire à créer le gradient thermique est délivré par un four à image. Cet appareil a été mis au point par le laboratoire des ultra-réfractaires (C.N.R.S.) à Odeillo [60].Il se compose d'une lampe à arc au Xénon de 6,5 Kilowatts, placée à l'un des foyers d'un miroir elliptique de révolution. Le rayonnement de l'arc électrique est ainsi réfléchi au second foyer. La partie du rayonnement qui n'est pas transmise directement par ce miroir (2 π stéradian) est récupérée par un miroir hémi-shérique centré sur l'arc, et renvoyée de cette manière vers le second foyer (fig.11 et 12). Le refroidissement des miroirs est assuré par des chemises de réfrigération avec circulation d'eau. La lampe à arc, pour sa part, est refroidie par un courant d'air à grande vitesse (plusieurs m/seconde). Les caractéristiques de la répartition énergétique au foyer sont décrites par la figure suivante (fig.13).

La composition spectrale de la lumière fournie par la lampe se rapproche sensiblement du rayonnement solaire (fig.13). L'efficacité du chauffage est fortement dépendante du coefficient d'absorption de l'échantillon dans le domaine spectral considéré.

II.3.2. Appareillage.

Pour réaliser des gradients thermiques axiaux sur des échantillons cylindriques, il suffit donc de placer l'une des faces du cylindre en coïncidence avec le foyer du four à image, l'autre face reposant sur un support réfrigéré qui évacue les calories et maintient le gradient de température. Il est possible d'ajuster la valeur du gradient en interposant des cales de différentes hauteurs ou de différentes conductibilités thermiques, entre la base de l'échantillon et le support.

Pour mettre en oeuvre ces expériences, nous avons réalisé un montage dont le schéma de principe est donné à la figure suivante (fig.14 et 15) : le support de cuivre, refroidi par une circulation d'eau réfrigérée, est surmonté d'une coupole de quartz à travers laquelle passe le rayonnement incident. Ceci permet de travailler soit sous balayage de gaz à pression partielle d'oxygène contrôlée par des pompes et des jauges électrochimiques (voir annexe 2), soit sous vide, à l'aide d'un groupe de pompage.



four à image

FIGURE 11

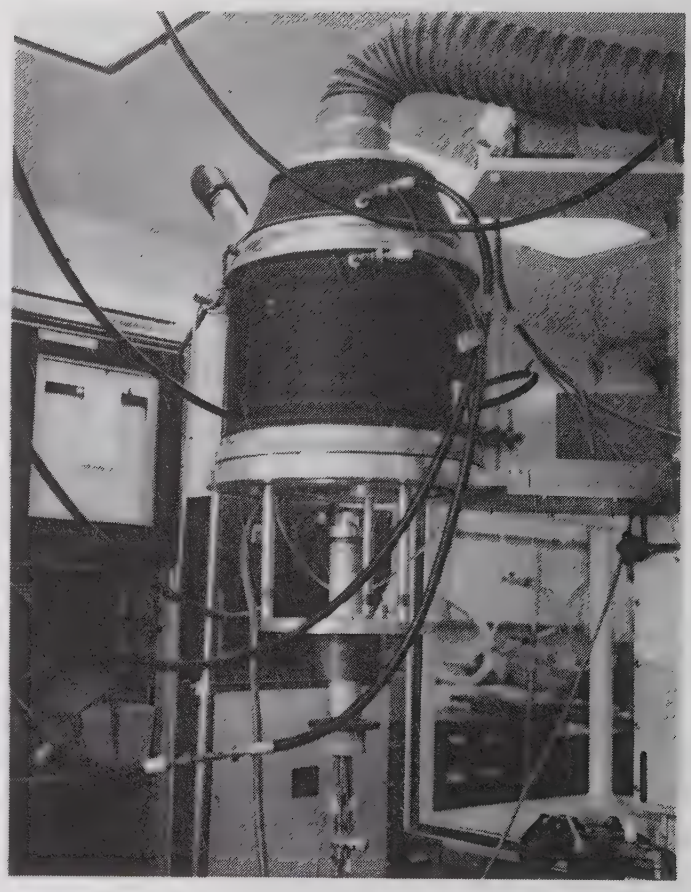
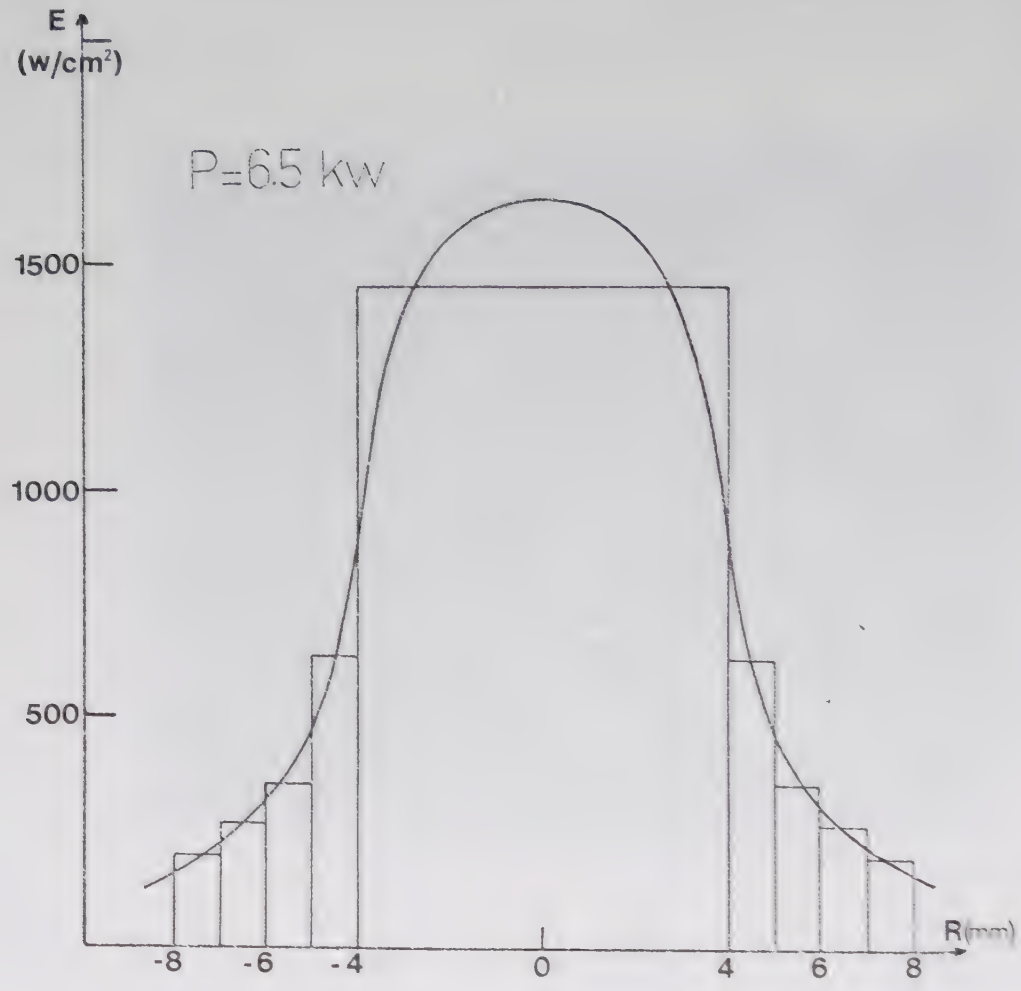
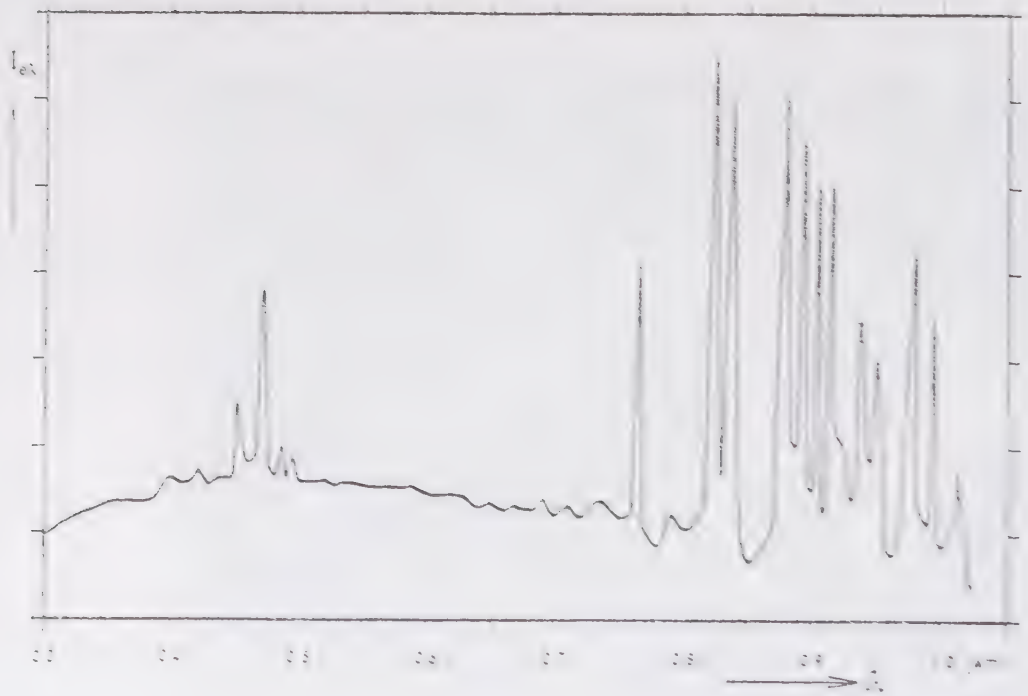


FIGURE 12

four à image



répartition de l'énergie au foyer



spectre d'emission de l'arc

FIGURE 13

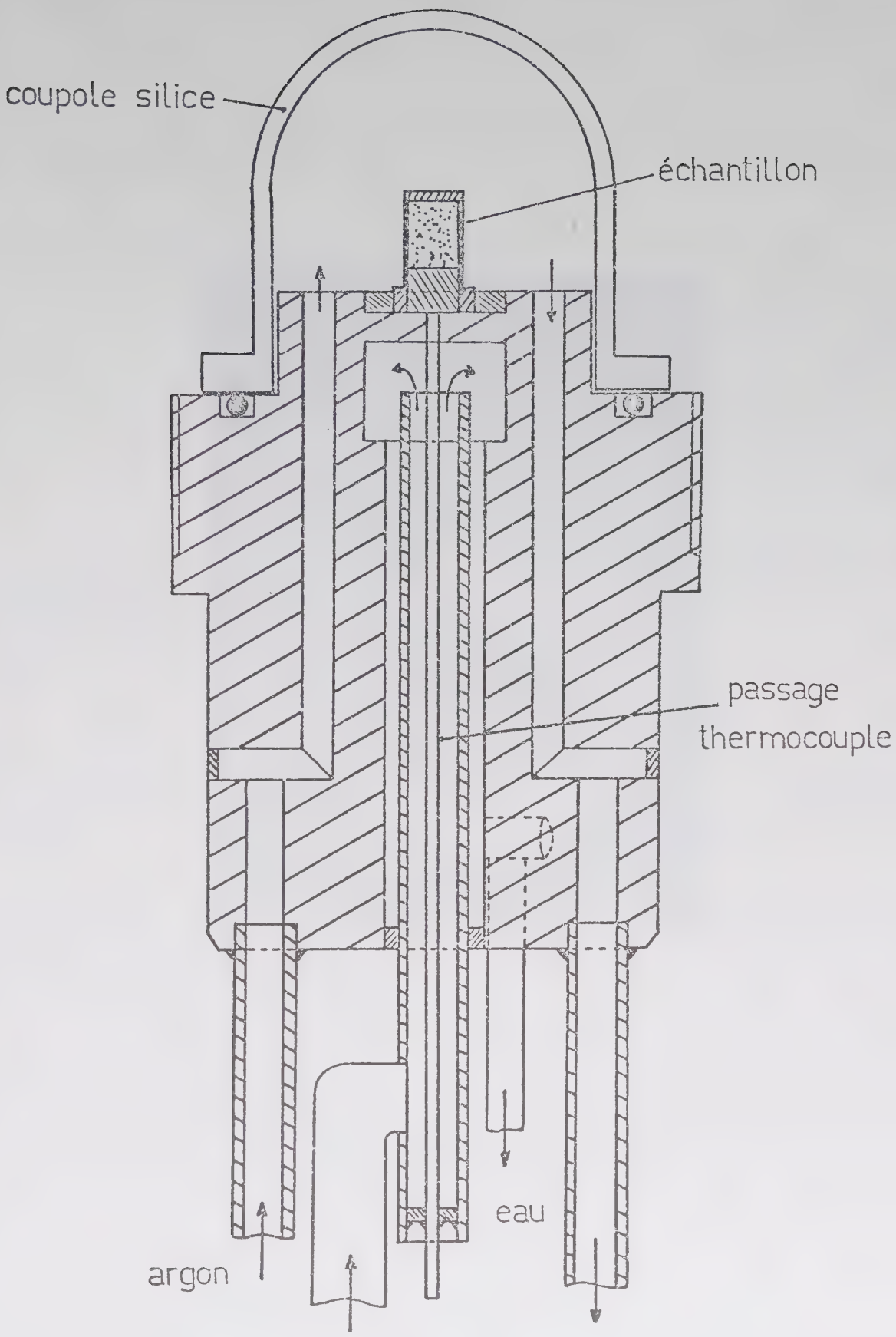
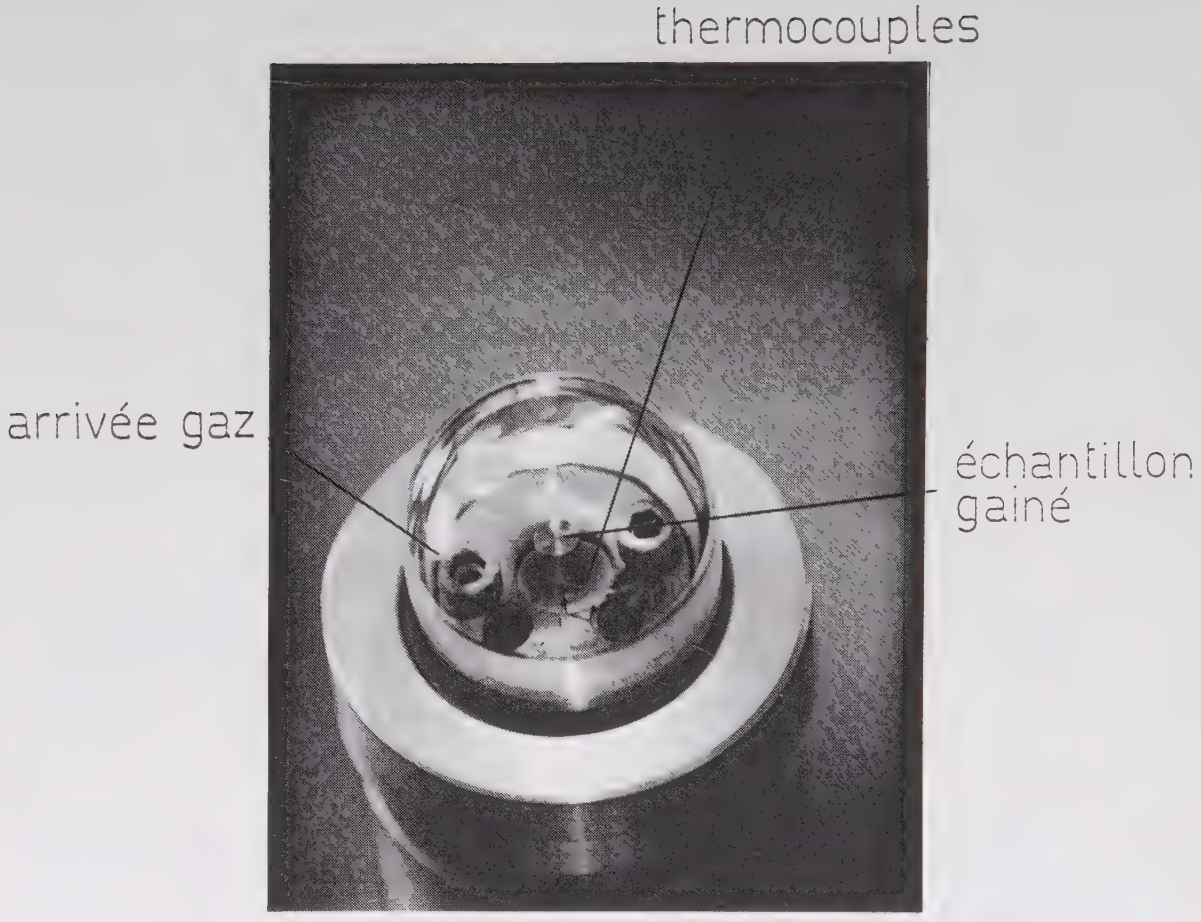


schéma du dispositif de traitement des échantillons

FIGURE 14



dispositif de traitement des échantillons

FIGURE 15

Des passages étanches pour les thermocouples ont été réalisés, dont l'un d'entre eux débouche directement sous l'échantillon.

II.3.3. Caractéristiques géométriques des échantillons. Gainage.

Le diamètre des échantillons utilisés a été limité à quelques millimètres (5 mm en général) afin d'avoir un dépôt d'énergie sensiblement homogène à la surface supérieure du cylindre, compte-tenu des caractéristiques de la répartition spatiale de l'énergie incidente évoquée plus haut. Ceci a pour but d'éviter au maximum de créer un gradient de température radial qui serait gênant pour l'interprétation de nos expériences.

Cette homogénéisation peut-être améliorée en plaçant sur l'échantillon un couvercle métallique qui sert alors de diffuseur d'énergie. On a intérêt à choisir un couvercle d'un diamètre supérieur à celui du cylindre, pour augmenter la quantité d'énergie utilisable.

Comme nous cherchons en outre à créer des gradients thermiques importants, la diminution de la section de passage du flux de chaleur est favorable puisqu'elle augmente le gradient de température, pour une quantité d'énergie incidente donnée.

Les deux problèmes majeurs auxquels on doit faire face dans ce type d'expériences sont d'une part la fissuration de l'échantillon, d'autre part les pertes de matière par évaporation.

Le problème de la fissuration est dû en premier lieu au choc thermique lors de l'amorçage de la lampe à arc, celui-ci étant nécessairement instantané. Ceci peut-être amélioré efficacement en focalisant progressivement l'échantillon par une translation lente du montage vers le foyer du four. Des micro-fissures peuvent cependant apparaître à cause des contraintes créées par le gradient thermique.

Le second problème, lié à l'évaporation rapide de la surface "chaude" nous a amenés à gaîner totalement le cylindre d'oxyde. Ceci permet de travailler à bilan de matière constant.

La plupart des expériences ont donc été faites avec des échantillons enfermés dans une gaine de molybdène soudée par bombardement électronique (fig.16).

Le choix de ce matériau se justifie par son point de fusion élevé, sa bonne tenue mécanique et sa facilité d'usinage, ainsi que par sa compatibilité chimique avec les oxydes $(UCe)O_2$ sous-stoechiométriques (absence d'oxydation).

La paroi du container doit être très mince (0.2 mm) afin de limiter au maximum les effets de court-circuit thermique par la gaine métallique, le molybdène étant évidemment beaucoup plus conducteur de la chaleur que l'oxyde.

Les pastilles d'$(UCe)O_2$ ont été usinées au 1/100ème de millimètre sur une rectifieuse à meule diamantée, pour minimiser l'espace entre l'oxyde et son gainage, ceci afin d'éviter les transports gazeux dans le jeu oxyde-gaine. A ce sujet, on peut noter que l'oxyde se dilate davantage que la gaine en température, ce qui permet de rattraper totalement le jeu à chaud .

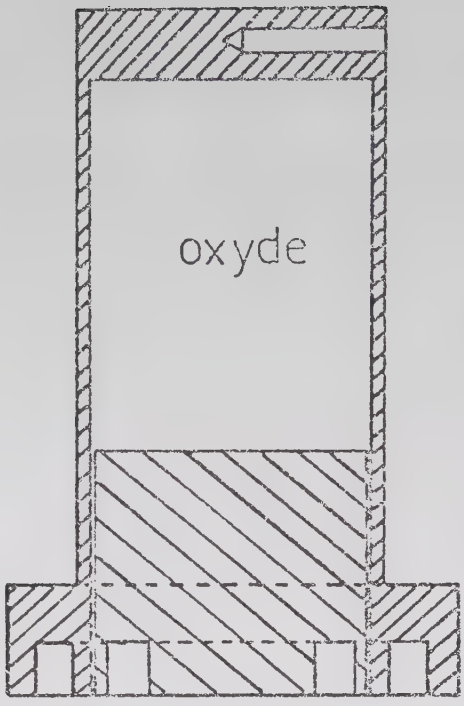

oxyde
gaine de molybdène
1mm

FIGURE 16

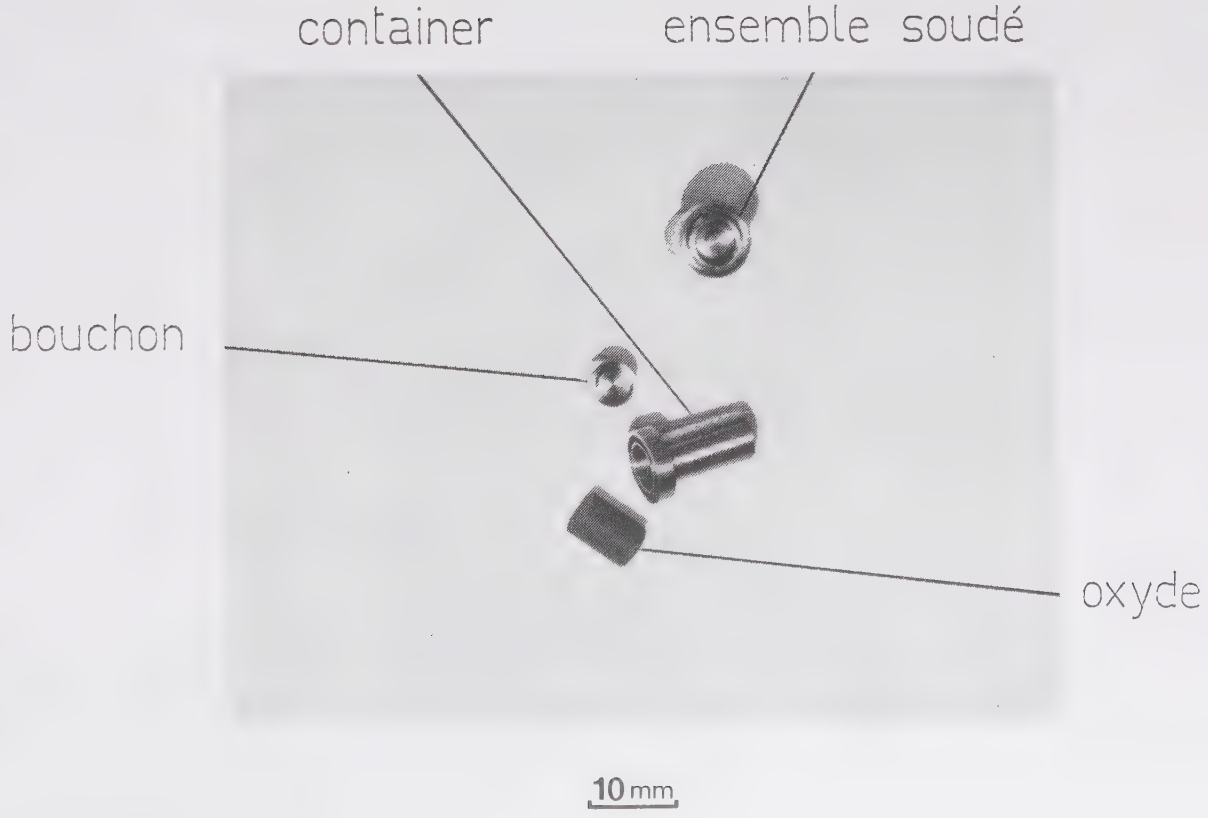
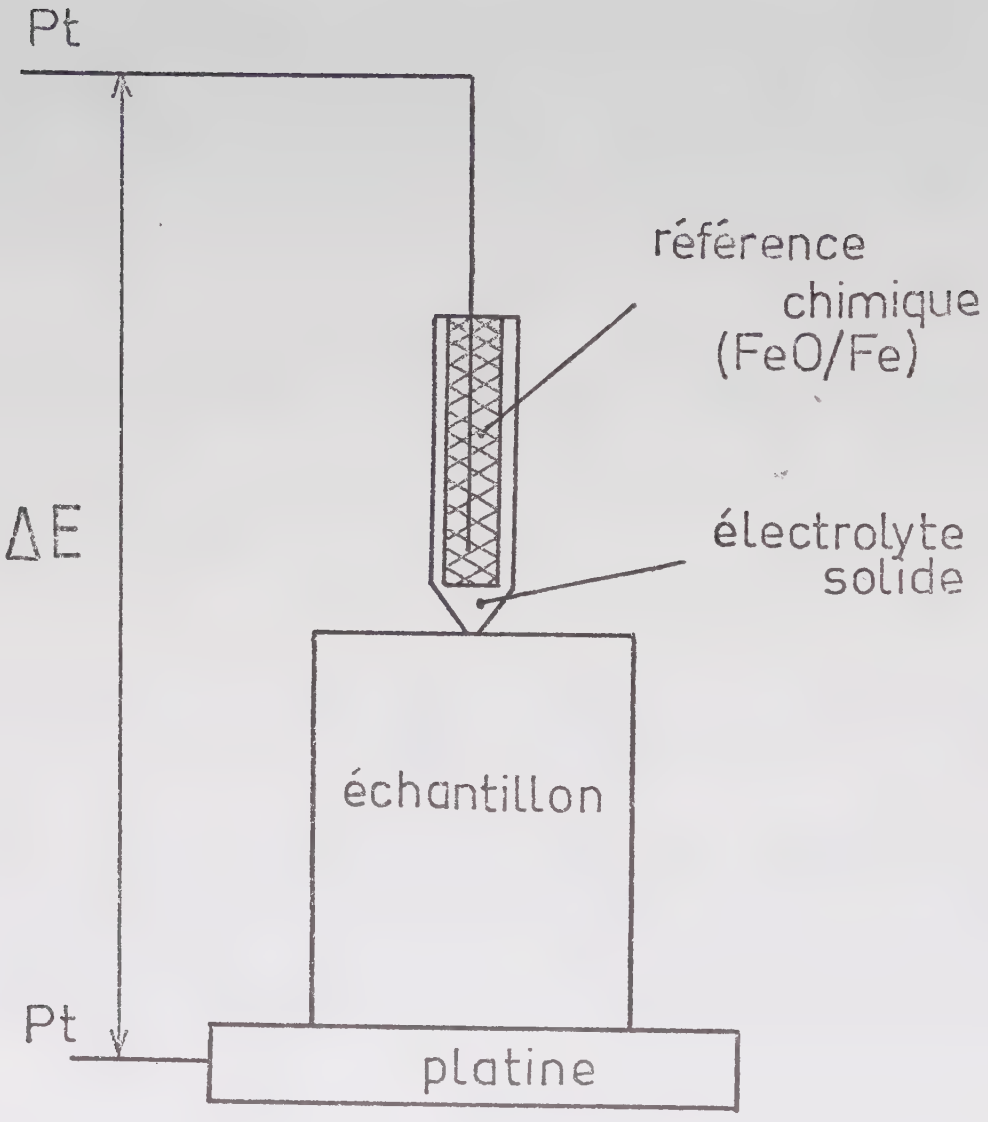

container
ensemble soudé
bouchon
oxyde
10 mm

schéma de principe de la cellule de mesure



$$\Delta E = \frac{1}{4\mathcal{F}} \left(\overline{\Delta G o_2}^{éch.} - \overline{\Delta G o_2}^{Fe/FeO} \right)$$

avec $\overline{\Delta G o_2}^{éch.} = RT \ln P o_2$

et $\overline{\Delta G o_2}^{Fe/FeO} = -126.625 + 0.03125 \cdot T(K)$ (Kcal/mole)

FIGURE 17

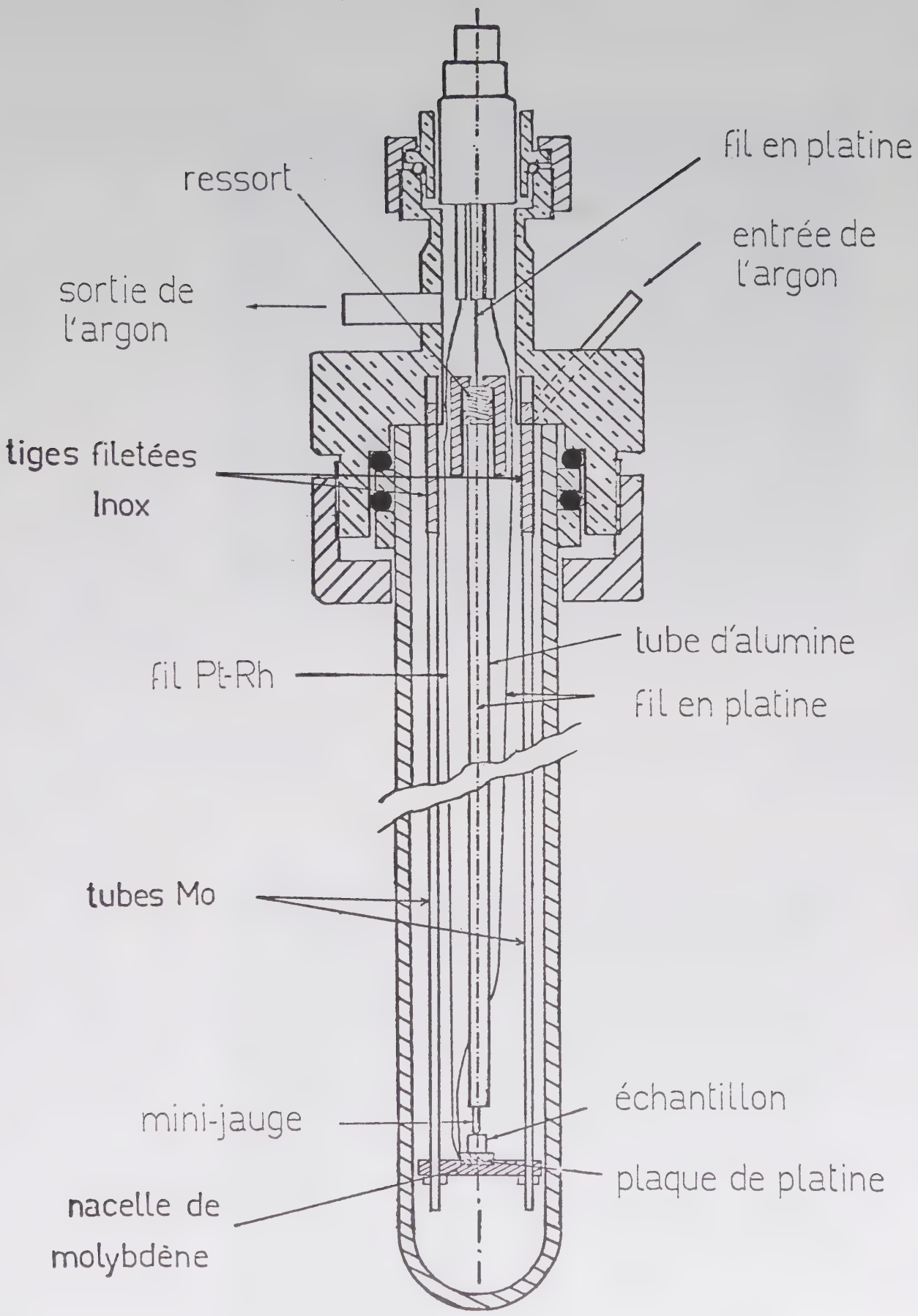


schéma de la cellule

FIGURE 18

métriques et en alumine pour les oxydes sur-stœchiométriques, ce qui donne une bonne rigidité au montage et permet un meilleur contact entre l'électrolyte et l'oxyde. Ceci est indispensable pour obtenir de bonnes mesures.

L'ensemble du montage est placé dans un tube en quartz dans lequel circule de l'argon purifié par une pompe électrochimique en zircone stabilisée, et chauffé par un four ADAMEL. Ce dernier permet un travail dans une plage de température située entre 600°C et 1000°C. L'électrolyte que nous avons utilisé est un oxyde de thorium (ThO_2)* dopé à l'oxyde d'Yttrium.Ce matériau a été choisi plutôt que la zircone car il étend la gamme de $\Delta\overline{GO}_2$ mesurable, en particulier vers les faibles $\Delta\overline{GO}_2$ correspondant à des oxydes très sous-stœchiométriques.

Il se présente sous la forme d'une mini-sonde constituée d'un petit tube borgne taillé en pointe (longueur 10 mm, Ø int = 1,5 mm, Ø ext. = 3 mm) à l'intérieur duquel on a introduit un mélange Fe/FeO équimolaire servant de référence à la mesure [57]. Ce type de cellule a été testé avec des mélanges Ni/NiO et nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [57].

* aimablement fourni par Mr. FRANCOIS du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE (DMG)

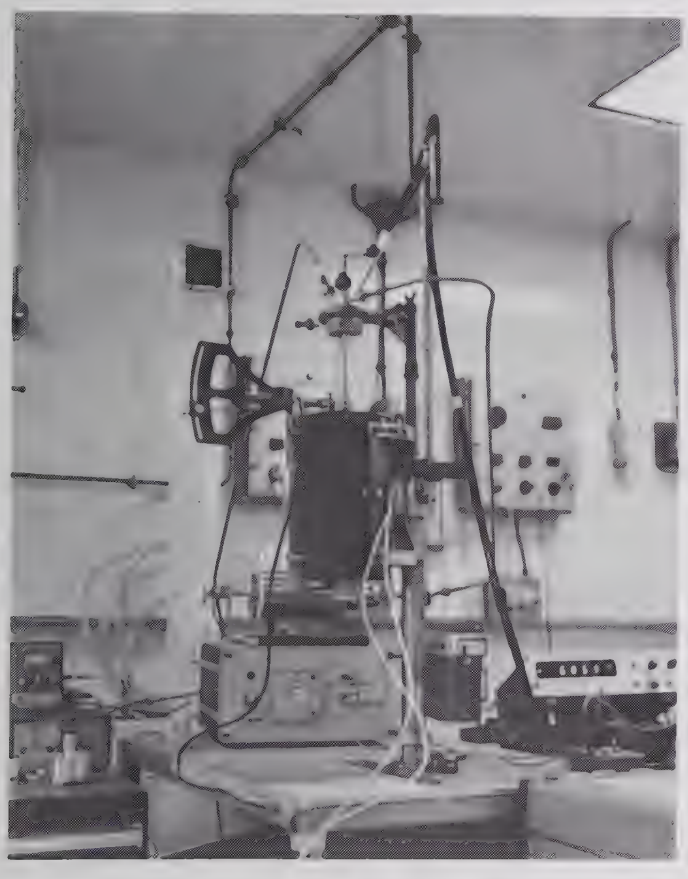


FIGURE 19

banc de mesures electro-chimiques

II.5. MESURE DES PROFILS DE CONCENTRATION D'URANIUM ET DE CERIUM DANS L'ECHANTILLON - MICROSONDE ELECTRONIQUE.

II.5.1. Appareillage.

Les profils de redistribution des cations après le traitement sous gradient thermique sont déterminés par spectrométrie X (microsonde électronique CAMECA MS 46 - schéma de principe en annexe 3).

Pour procéder à cet examen, les échantillons sont enrobés dans de l'araldite et abrasés jusqu'au coeur du cylindre, axialement (fig.20) sur papier 400 puis 600. Ensuite, ils sont polis sur feutre avec de la pâte diamantée (1 micron) afin d'obtenir un état de surface permettant les observations micrographiques et l'analyse X.

Les concentrations d'uranium et de cérium sont obtenues à partir de l'enregistrement de l'intensité de la raie Mβ de l'U (λ = 3,72 Å) et de la raie Lα du Ce (λ = 2,57 Å) (voir annexe 3). Ces raies possèdent le rapport signal/bruit le plus favorable.

La tension d'accélération des électrons choisie est de 15 kV, ce qui constitue un compromis entre le taux d'excitation optimal des deux espèces à doser.

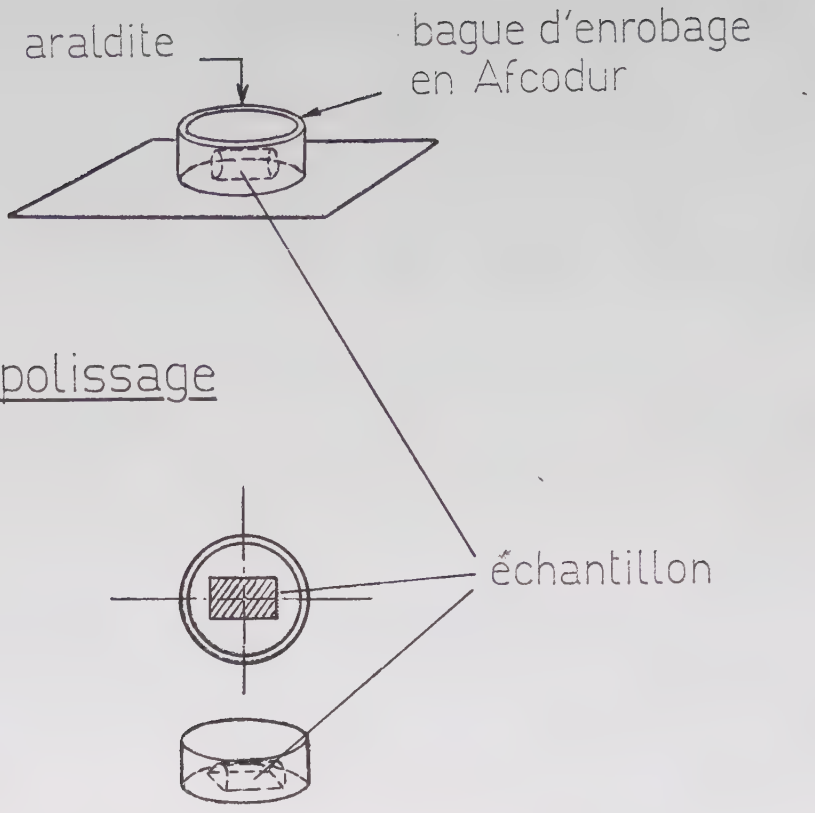
Le courant de sonde utilisé correspond à un taux de comptage de l'ordre de 1000 chocs/seconde.

II.5.2. Calcul des concentrations.

Pour relier aisément l'intensité mesurée à la concentration réelle dans l'oxyde, nous avons à notre disposition, à l'intérieur de la microsonde, des témoins d'$(UCe)O_2$ de différents rapports Ce/U+Ce. Nous pouvons donc relier directement l'intensité à la concentration, en se référant à ces témoins, sans avoir recours aux méthodes classiques de corrections.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence éventuelle de la densité des oxydes frittés sur le dosage des concentrations. Il ressort de cette étude que l'écart-type de la mesure augmente légèrement en fonction du taux de porosité mais nous n'avons pas décelé de décalage sur la valeur des concentrations mesurées du fait de ce paramètre.

enrobage



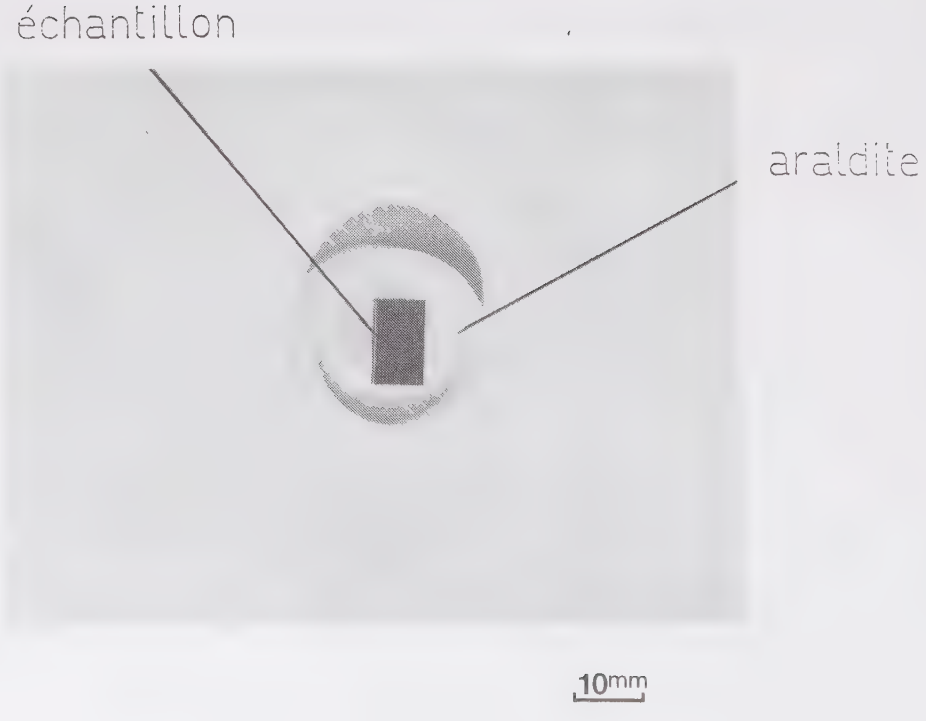


FIGURE 20

III. THEORIES DE LA MIGRATION SOUS GRADIENT THERMIQUE.

La redistribution des cations d'un oxyde mixte fritté soumis à un fort gradient thermique n'a pas,à priori,une cause unique. On peut cependant classer les phénomènes à l'origine de la migration en deux catégories : d'une part la migration en phase solide - effet SORET -, d'autre part la diffusion des espèces par la phase gazeuse, à travers les micro-fissures, par les porosités interconnectées, par la migration des pores etc.....

III.1. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA THERMODIFFUSION EN PHASE SOLIDE.

III.1.1. Equations phénoménologiques.

Lorsqu'un système homogène de n constituants est soumis à un gradient thermique, on peut observer, dans certaines conditions, une redistribution des différents constituants. Ce phénomène, connu sous le nom d'"*effet SORET*", a été observé dans les gaz, les liquides, les solides [58] et peut être décrit par la thermodynamique des processus irréversibles.

Dans un système fermé de n constituants, l'expression du flux de l'espèce i en fonction des "*forces*" thermodynamiques s'exerçant sur le système peut s'écrire, au premier ordre, de la manière suivante [59] :

$$\vec{J}i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} \vec{X}_k + L_{iq} \vec{X}_q$$

où L_{ik}, L_{iq} sont les coefficients phénoménologiques et $\vec{X}_k$, $\vec{X}_q$ les "*forces*" thermodynamiques.

Dans le cas de l'oxyde mixte $(UCe)O_2$, on est amené à considérer les constituants suivants : les cations U (notés A) et Ce (notés B), les défauts cationiques (notés ℓ), l'oxygène (noté 0) et les défauts anioniques (notés L). Dans le repère lié au cristal, on peut écrire les flux des différents constituants en fonction des "*forces*" thermodynamiques de la manière suivante :

$$(1)\quad \begin{cases} \vec{J}_A = L_{AA}\vec{X}_A + L_{AB}\vec{X}_B + L_{A\ell}\vec{X}_\ell + L_{AO}\vec{X}_O + L_{AL}\vec{X}_L + L_{AQ}\vec{X}_Q \\ \vec{J}_B = L_{BA}\vec{X}_A + L_{BB}\vec{X}_B + L_{B\ell}\vec{X}_\ell + L_{BO}\vec{X}_O + L_{BL}\vec{X}_L + L_{BQ}\vec{X}_Q \\ \vec{J}_\ell = L_{\ell A}\vec{X}_A + L_{\ell B}\vec{X}_B + L_{\ell\ell}\vec{X}_\ell + L_{\ell O}\vec{X}_O + L_{\ell L}\vec{X}_L + L_{\ell Q}\vec{X}_Q \\ \vec{J}_O = L_{OA}\vec{X}_A + L_{OB}\vec{X}_B + L_{O\ell}\vec{X}_\ell + L_{OO}\vec{X}_O + L_{OL}\vec{X}_L + L_{OQ}\vec{X}_Q \\ \vec{J}_L = L_{LA}\vec{X}_A + L_{LB}\vec{X}_B + L_{L\ell}\vec{X}_\ell + L_{LO}\vec{X}_O + L_{LL}\vec{X}_L + L_{LQ}\vec{X}_Q \end{cases}$$

avec $\vec{X}_k = -\ \vec{\text{grad}}\ (\frac{\mu k}{T})$ $\qquad k$ = espèces A, B, ℓ , O, L

$$\vec{X}_q = -\ \frac{1}{T^2}\ \vec{\text{grad}}\ (T)$$

où μ_k est le potentiel chimique de l'espèce k.

Posons alors :

$$\begin{cases} L_{AQ} = L_{AA}\,Q_A + L_{AB}\,Q_B + L_{A\ell}\,Q_\ell + L_{AO}\,Q_O + L_{AL}\,Q_L \\ L_{BQ} = L_{BA}\,Q_A + L_{BB}\,Q_B + L_{B\ell}\,Q_\ell + L_{BO}\,Q_O + L_{BL}\,Q_L \\ L_{\ell Q} = L_{\ell A}\,Q_A + L_{\ell B}\,Q_B + L_{\ell\ell}\,Q_\ell + L_{\ell O}\,Q_O + L_{\ell L}\,Q_L \\ L_{OQ} = L_{OA}\,Q_A + L_{OB}\,Q_B + L_{O\ell}\,Q_\ell + L_{OO}\,Q_O + L_{OL}\,Q_L \\ L_{LQ} = L_{LA}\,Q_A + L_{LB}\,Q_B + L_{L\ell}\,Q_\ell + L_{LO}\,Q_O + L_{LL}\,Q_L \end{cases}$$

Ce système définit les chaleurs de transport Q_A, Q_B, Q_ℓ, Q_O et Q_L de manière unique en fonction des coefficients phénoménologiques.

En remplaçant dans (1) les coefficients L_{kQ} il vient, en géométrie unidirectionnelle :

(2)
$$\begin{cases} J_A = L_{AA}\,(X_A + Q_A X_Q) + L_{AB}\,(X_B + Q_B X_Q) + L_{A\ell}\,(X_\ell + Q_\ell X_Q) \\ \qquad + L_{AO}\,(X_O + Q_O X_Q) + L_{AL}\,(X_L + Q_L X_Q) \\ J_B = L_{BA}\,(X_A + Q_A X_Q) + L_{BB}\,(X_B + Q_B X_Q) + L_{B\ell}\,(X_\ell + Q_\ell X_Q) \\ \qquad + L_{BO}\,(X_O + Q_O X_Q) + L_{BL}\,(X_L + Q_L X_Q) \\ J_O = L_{OA}\,(X_A + Q_A X_Q) + L_{OB}\,(X_B + Q_B X_Q) + L_{O\ell}\,(X_\ell + Q_\ell X_Q) \\ \qquad + L_{OO}\,(X_O + Q_O X_Q) + L_{OL}\,(X_L + Q_L X_Q) \end{cases}$$

Or, on démontre que $\text{grad}\,\frac{\mu_k}{T} = \frac{1}{T}\,(\text{grad}\,\mu_k)_T - \frac{h_k}{T^2}\,\text{grad}\,(T)$

où h_k est l'enthalpie spécifique partielle du constituant k. On peut donc réécrire les flux de la manière qui suit :

(3)
$$\begin{cases} J_A = -\frac{L_{AA}}{T}(\nabla\mu_A)_T - \frac{L_{AB}}{T}(\nabla\mu_B)_T - \frac{L_{A\ell}}{T}(\nabla\mu_\ell)_T - \frac{L_{AO}}{T}(\nabla\mu_O)_T \\ \qquad - \frac{L_{AL}}{T}(\nabla\mu_L)_T - Q_A^{**}\frac{\nabla T}{T^2} \\ J_B = -\frac{L_{BA}}{T}(\nabla\mu_A)_T - \frac{L_{BB}}{T}(\nabla\mu_B)_T - \frac{L_{B\ell}}{T}(\nabla\mu_\ell)_T - \frac{L_{BO}}{T}(\nabla\mu_O)_T \\ \qquad - \frac{L_{BL}}{T}(\nabla\mu_L)_T - Q_B^{**}\frac{\nabla T}{T^2} \\ J_O = -\frac{L_{OA}}{T}(\nabla\mu_A)_T - \frac{L_{OB}}{T}(\nabla\mu_B)_T - \frac{L_{O\ell}}{T}(\nabla\mu_\ell)_T - \frac{L_{OO}}{T}(\nabla\mu_O)_T \\ \qquad - \frac{L_{OL}}{T}(\nabla\mu_L)_T - Q_O^{**}\frac{\nabla T}{T^2} \end{cases}$$

avec :

$$Q_A^{**} = L_{AA}\, Q_A^{*} + L_{AB}\, Q_B^{*} + L_{A\ell}\, Q_\ell^{*} + L_{AO}\, Q_O^{*} + L_{AL}\, Q_L^{*}$$

$$Q_B^{**} = L_{BA}\, Q_A^{*} + L_{BB}\, Q_B^{*} + L_{B\ell}\, Q_\ell^{*} + L_{BO}\, Q_O^{*} + L_{BL}\, Q_L^{*}$$

$$Q_O^{**} = L_{OA}\, Q_A^{*} + L_{OB}\, Q_B^{*} + L_{O\ell}\, Q_\ell^{*} + L_{OO}\, Q_O^{*} + L_{OL}\, Q_L^{*}$$

et $Q_k^{*} = Q_k - h_k$ (chaleurs de transport réduites).

Dans le cas le plus général, les potentiels chimiques μ_k des constituants présents sont fonction des concentrations de toutes les espèces et de la température.

Or, il existe un certain nombre de relations entre ces concentrations :

- $C_A + C_B \simeq$ constante $= C_M$ car la concentration $C\ell$ des défauts cationiques (défauts minoritaires) est négligeable devant C_M (= nombre de sites cationiques par unité de volume).
- $C_O = C_O^{\circ} \pm C_i$ où C_O° est la concentration en sites anioniques ($C_O^{\circ} = 2\, C_M$) Le signe $\pm$ correspond au type de défauts anioniques, respectivement interstitiels ou lacunes.
- $C_\ell = f(C_L)$ relation entre les défauts majoritaires et minoritaires.

On pourra donc écrire :

$\mu_k = f\,(T, C_A, C_O)$ pour tous les constituants du système. D'où :

$$(\nabla \mu_A)_T = \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \nabla C_A + \frac{\partial \mu_A}{\partial C_O} \nabla C_O$$

$$(\nabla \mu_B)_T = \frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} \nabla C_A + \frac{\partial \mu_B}{\partial C_O} \nabla C_O$$

$$(\nabla \mu_\ell)_T = \frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_A} \nabla C_A + \frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_O} \nabla C_O$$

$$(\nabla \mu_O)_T = \frac{\partial \mu_O}{\partial C_A} \nabla C_A + \frac{\partial \mu_O}{\partial C_O} \nabla C_O$$

$$(\nabla \mu_L)_T = \frac{\partial \mu_L}{\partial C_A} \nabla C_A \quad \frac{\partial \mu_L}{\partial C_O} \nabla C_O$$

et donc en remplaçant dans (3) les $(\nabla\mu_k)_T$, on peut écrire :

$$J_A = -\frac{\nabla C_A}{T}\left(L_{AA}\frac{\partial\mu_A}{\partial C_A} + L_{AB}\frac{\partial\mu_B}{\partial C_A} + L_{A\ell}\frac{\partial\mu_\ell}{\partial C_A} + L_{AO}\frac{\partial\mu_O}{\partial C_A} + L_{AL}\frac{\partial\mu_L}{\partial C_A}\right)$$

$$-\frac{\nabla C_O}{T}\left(L_{AA}\frac{\partial\mu_A}{\partial C_O} + L_{AB}\frac{\partial\mu_B}{\partial C_O} + L_{A\ell}\frac{\partial\mu_\ell}{\partial C_O} + L_{AO}\frac{\partial\mu_O}{\partial C_O} + L_{AL}\frac{\partial\mu_L}{\partial C_O}\right)$$

$$- Q^{**}_A \frac{\nabla T}{T^2}$$

$$J_B = -\frac{\nabla C_A}{T}\left(L_{BA}\frac{\partial\mu_A}{\partial C_A} + L_{BB}\frac{\partial\mu_B}{\partial C_A} + L_{B\ell}\frac{\partial\mu_\ell}{\partial C_A} + L_{BO}\frac{\partial\mu_O}{\partial C_A} + L_{BL}\frac{\partial\mu_L}{\partial C_A}\right)$$

$$-\frac{\nabla C_O}{T}\left(L_{BA}\frac{\partial\mu_A}{\partial C_O} + L_{BB}\frac{\partial\mu_B}{\partial C_O} + L_{B\ell}\frac{\partial\mu_\ell}{\partial C_O} + L_{BO}\frac{\partial\mu_O}{\partial C_O} + L_{BL}\frac{\partial\mu_L}{\partial C_O}\right)$$

$$- Q^{**}_B \frac{\nabla T}{T^2}$$

$$J_O = -\frac{\nabla C_A}{T}\left(L_{OA}\frac{\partial\mu_A}{\partial C_A} + L_{OB}\frac{\partial\mu_B}{\partial C_A} + L_{O\ell}\frac{\partial\mu_\ell}{\partial C_A} + L_{OO}\frac{\partial\mu_O}{\partial C_A} + L_{OL}\frac{\partial\mu_L}{\partial C_A}\right)$$

$$-\frac{\nabla C_O}{T}\left(L_{OA}\frac{\partial\mu_A}{\partial C_O} + L_{OB}\frac{\partial\mu_B}{\partial C_O} + L_{O\ell}\frac{\partial\mu_\ell}{\partial C_O} + L_{OO}\frac{\partial\mu_O}{\partial C_O} + L_{OL}\frac{\partial\mu_L}{\partial C_O}\right)$$

$$- Q^{**}_O \frac{\nabla T}{T^2}$$

Nous avons vu précédemment (chapitre I) que l'oxygène diffusait "*infiniment*"plus rapidement que les cations. Ainsi, l'espèce oxygène sera, très rapidement après l'établissement du gradient thermique, en perpétuel état quasi-stationnaire.

Dans ces conditions, et en introduisant les coefficients de diffusion intrinsèques D_A, D_B, D_O ainsi que les coefficients "*croisés*" α , β , γ définis [illegible] suivantes :

$$D_A = \frac{1}{T}\left(L_{AA}\frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + L_{AB}\frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} + L_{A\ell}\frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_A} + L_{AO}\frac{\partial \mu_O}{\partial C_A} + L_{AL}\frac{\partial \mu_L}{\partial C_A}\right)$$

$$D_B = \frac{1}{T}\left(L_{BA}\frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + L_{BB}\frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} + L_{B\ell}\frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_A} + L_{BO}\frac{\partial \mu_O}{\partial C_A} + L_{BL}\frac{\partial \mu_L}{\partial C_A}\right)$$

$$D_O = \frac{1}{T}\left(L_{OA}\frac{\partial \mu_A}{\partial C_O} + L_{OB}\frac{\partial \mu_B}{\partial C_O} + L_{O\ell}\frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_O} + L_{OO}\frac{\partial \mu_O}{\partial C_O} + L_{OL}\frac{\partial \mu_L}{\partial C_O}\right)$$

$$\alpha = \frac{1}{T}\left(L_{AA}\frac{\partial \mu_A}{\partial C_O} + L_{AB}\frac{\partial \mu_B}{\partial C_O} + L_{A\ell}\frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_O} + L_{AO}\frac{\partial \mu_O}{\partial C_O} + L_{AL}\frac{\partial \mu_L}{\partial C_O}\right)$$

$$\beta = \frac{1}{T}\left(L_{BA}\frac{\partial \mu_A}{\partial C_O} + L_{BB}\frac{\partial \mu_B}{\partial C_O} + L_{B\ell}\frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_O} + L_{BO}\frac{\partial \mu_O}{\partial C_O} + L_{BL}\frac{\partial \mu_L}{\partial C_O}\right)$$

$$\gamma = \frac{1}{T}\left(L_{OA}\frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + L_{OB}\frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} + L_{O\ell}\frac{\partial \mu_\ell}{\partial C_A} + L_{OO}\frac{\partial \mu_O}{\partial C_A} + L_{OL}\frac{\partial \mu_L}{\partial C_A}\right)$$

Le profil d'oxygène est déterminé à chaque instant en fonction de la concentration en cations et de la température par la relation :

$$\nabla C_O = -\frac{\gamma}{D_O}\nabla C_A - \frac{Q^{**}_O}{D_O}\frac{\nabla T}{T^2}$$

ainsi donc :

$$J_A = -D_A \nabla C_A - \alpha\left(-\frac{\gamma}{D_O}\nabla C_A - \frac{Q^{**}_O}{D_O}\frac{\nabla T}{T^2}\right) - Q^{**}_A\frac{\nabla T}{T^2}$$

$$J_B = D_B \nabla C_A - \beta\left(-\frac{\gamma}{D_O}\nabla C_A - \frac{Q^{**}_O}{D_O}\frac{\nabla T}{T^2}\right) - Q^{**}_B\frac{\nabla T}{T^2}$$

ou encore, en posant $\overline{D}_A = D_A - \frac{\alpha\gamma}{D_O}$

et $\overline{D}_B = D_B + \frac{\beta\alpha}{D_O}$

$$J_A = - \bar{D}_A \nabla C_A - (Q_A^{**} - \frac{\alpha}{D_O} Q_O^{**}) \frac{\nabla T}{T^2}$$

$$J_B = \bar{D}_B \nabla C_A - (Q_B^{**} - \frac{\beta}{D_O} Q_O^{**}) \frac{\nabla T}{T^2}$$

Dans le repère du laboratoire, les flux vont donc pouvoir s'écrire de la manière suivante :

$$J_A^\circ = J_A + C_A V = J_A - C_A (\frac{J_A + J_B}{N})$$

avec $N = C_A + C_B$ et V = vitesse de déplacement du réseau.

$$J_B^\circ = J_B + C_B V = - J_A^\circ$$

en posant $N_A = \frac{C_A}{N}$ (fraction molaire de A)

et $N_B = \frac{C_B}{N}$ (fraction molaire de B)

on obtient :

$$J_A^\circ = N_B J_A - N_A J_B$$

ou encore :

$$J_A^\circ = - \tilde{D} \nabla C_A - \frac{\nabla T}{T^2} (N_B Q_A^{**} - N_A Q_B^{**} - \frac{Q_O^{**}}{D_O} (N_B \alpha - N_A \beta))$$

$J_B^\circ = - J_A^\circ$ avec $\tilde{D} = N_B \bar{D}_A + N_A \bar{D}_B$

posons enfin $Q_A^{***} = \frac{R(Q_A^{**} - \frac{\alpha}{D_O} Q_O^{**})}{\tilde{D} C_A}$

$$Q_B^{***} = \frac{R(Q_B^{**} - \frac{\beta}{D_O} Q_O^{**})}{\tilde{D} C_B}$$

on obtient alors l'expression définitive du flux sous la forme classique d'une somme de deux termes exprimant respectivement la contribution du gradient chimique et du gradient de température :

$$J_A^* = - \tilde{D} \left(\nabla C_A + C_A \, (N - C_A) \, Q^{***} \, \frac{\nabla T}{NRT^2} \right)$$

où $Q^{***} = Q_A^{***} - Q_B^{***}$ a la dimension d'une énergie (chaleur de transport globale).

Ce traitement phénomènologique met donc en évidence le couplage existant entre les anions et les cations dans les phénomènes de diffusion dans les oxydes.

Ce couplage existe à deux niveaux : d'une part, il se traduit par la dépendance du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ des cations vis-à-vis de leur environnement local en oxygène. Cette influence de la concentration en oxygène sur les caractéristiques de la diffusion des cations a été observée sur UO_2 et $UPuO_2$ par différents auteurs [39,88,107]. Des mesures ont été faites dans notre laboratoire sur des couples de diffusion UO_2/PuO_2 à 1905°C en fonction de la pression partielle d'oxygène, imposée par l'atmosphère du four de traitement [61]. Elles montrent une variation sensible de $\tilde{D}$ avec l'activité locale de l'oxygène dans l'oxyde (fig.21).

Ce couplage se traduit d'autre part, dans le cas de la diffusion dans un gradient thermique, dans le terme Q^{***}, que l'on peut qualifier de "*chaleur de transport globale*".

Dans la plupart des calculs publiés dans la littérature [21, 16, 62] sur la thermodiffusion dans les oxydes mixtes du type $(UPu)O_2$, les auteurs ont négligé le couplage anions-cations, le considérant comme un effet au second ordre. Ceci ne change pas l'expression littérale des flux des cations A et B, mais le coefficient $\tilde{D}$ et la chaleur de transport Q^{***} sont alors indépendants de la concentration en oxygène. Cette approximation est justifiée tant que la variation de $\tilde{D}$ avec l'environnement en oxygène reste modeste ce qui semble être le cas, cette dernière restant inférieure à l'incertitude sur les mesures de $\tilde{D}$ actuellement disponibles dans la littérature (voir chapitre IV.2).

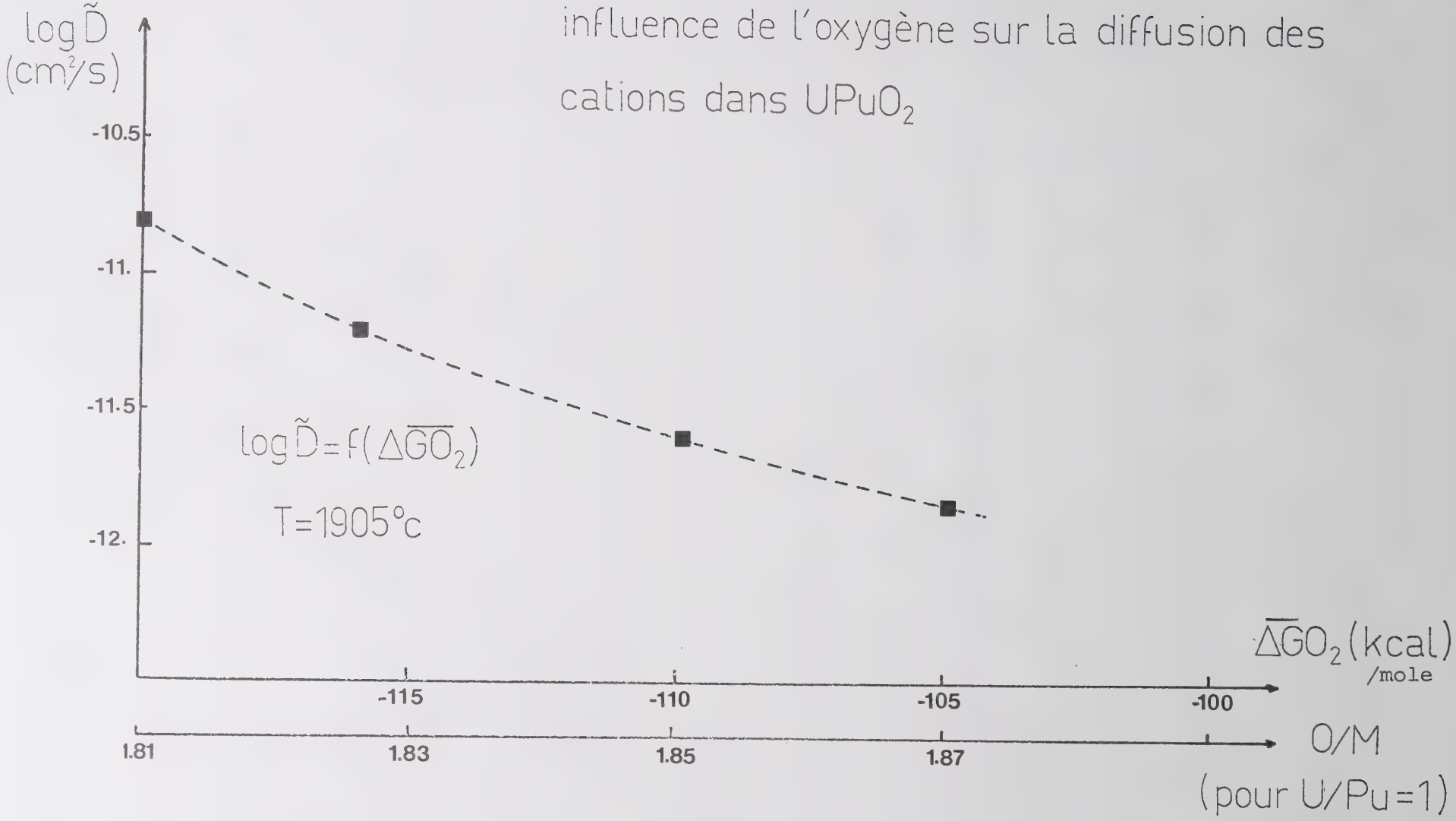

influence de l'oxygène sur la diffusion des cations dans $UPuO_2$
$\log \tilde{D}$ (cm^2/s)
-10.5
-11.
-11.5
-12.
$\log \tilde{D} = f(\Delta\overline{GO_2})$
T=1905°c
$\Delta\overline{GO_2}$ (kcal) /mole
-115
-110
-105
-100
1.81
1.83
1.85
1.87
O/M
(pour U/Pu=1)

FIGURE 21

En ce qui concerne Q^{***}, sa valeur est déterminée à partir du profil de redistribution expérimental et tient donc compte implicitement de l'interaction anions-cations, même si celle-ci a été négligée au niveau théorique.

III.1.2. Détermination de la chaleur de transport.

Soit C_A (x, τ) la courbe expérimentale de redistribution de l'un des cations au bout du temps τ (τ est la durée de l'expérience). La courbe correspondant à l'autre cation est complémentaire puisque $C_A + C_B$ = constante).

Cette courbe est décrite par l'équation de conservation :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \text{div } J_A^o \quad \text{avec} \quad J_A^o = - \tilde{D} \left(\nabla C_A + C_A (N - C_A) Q^{***} \frac{\nabla T}{NRT^2} \right) \quad (1)$$

ou, en passant aux fractions molaires

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = - \text{div } J_A^{o\prime} \text{ avec } J_A^{o\prime} = - \tilde{D} \left(\nabla N_A + N_A (1 - N_A) Q^{***} \frac{\nabla T}{RT^2} \right) \quad (1')$$

Le problème est donc de déterminer la fonction de Q^{***} à partir de la courbe N_A (x, τ), ($N_A = \frac{C_A}{N}$) et de l'équation différentielle (1').

Pour cela, nous pouvons imaginer une méthode itérative (voir listing en Annexe 5).

Soit Q_1^{***} une valeur initiale de Q^{***} choisie arbitrairement. A cette valeur correspond, au bout du temps τ , un profil de redistribution calculé par (1') noté $N_1(x)$ et un flux $J_1^o = - \tilde{D} (\nabla N_1 + N_1(1 - N_1) Q_1^{***} \frac{\nabla T}{RT^2}$

Il est possible d'en déduire une nouvelle valeur de la fonction Q^{***}, se rapprochant de la valeur cherchée, définie par :

$$Q_2^{***} = \left(- \frac{J_1^o}{\tilde{D}} - \nabla N_A \right) \frac{RT^2}{\nabla T \, N_A (1 - N_A)}$$

Cette nouvelle valeur de Q^{***} permet de calculer un nouveau profil N_2 (x) et ainsi de suite.

La relation de récurrence s'écrit :

$$Q^{\ast\ast\ast}_{j+1} = Q^{\ast\ast\ast}_{j} \frac{N_j (1 - N_j)}{N_A (1 - N_A)} + (\nabla N_j - \nabla N_A) \frac{RT^2}{N_A (1 - N_A) \nabla T}$$

Le processus iteractif est convergent, ainsi que le montre la figure suivante (fig.22). Les profils calculés $N_j(x)$ tendent vers le profil expérimental $N_A(x)$ et la fonction $Q^{\ast\ast\ast}_j$ vers la fonction cherchée $Q^{\ast\ast\ast}$.

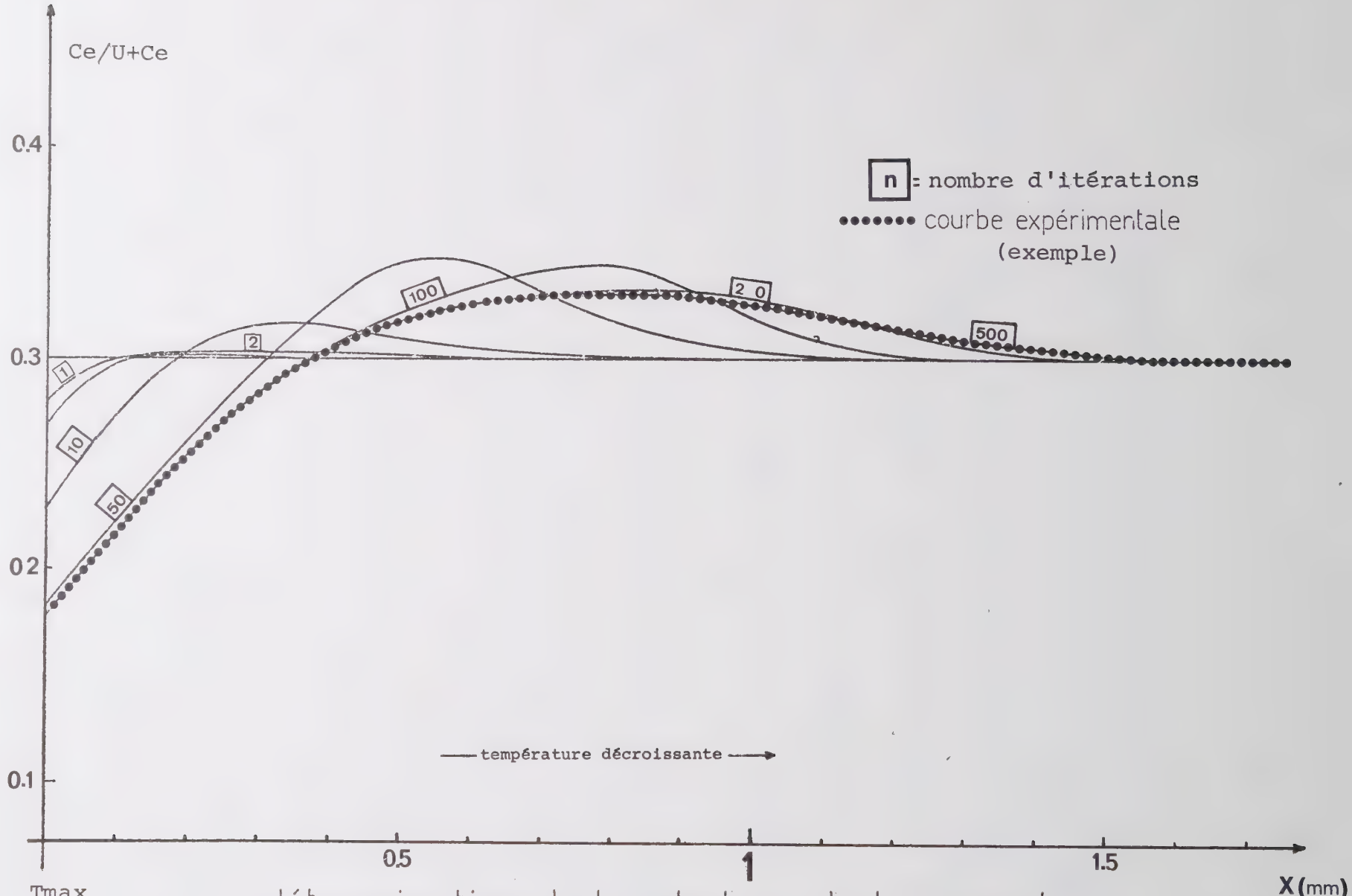
La valeur initiale $Q^{\ast\ast\ast}_1$ n'est pas choisie au hasard. En effet, à l'abcisse $x = 0^{\ast}$, le flux de matière est nul (bilan constant) ce qui permet de déterminer la valeur exacte de la fonction $Q^{\ast\ast\ast}$ en $x = 0$

$$Q^{\ast\ast\ast}(x = 0) = -\frac{\nabla N_A (0)}{N_A(0)(1-N_A(0))} \frac{RT^2 max}{\nabla T}$$

c'est cette valeur qui sert de départ : $Q^{\ast\ast\ast}_1 = Q^{\ast\ast\ast}(x = 0)$.

---

* l'abscisse $x = 0$ correspond à la surface "chaude"



détermination de la chaleur de transport par convergence

FIGURE 22

III.2. TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE. EVAPORATION/CONDENSATION.

Les espèces gazeuses présentent à l'équilibre au-dessus d'un oxyde mixte $(U_{1-y}\ Ce_y)O_{2\pm x}$ (ou $UPuO_{2\pm x}$) chauffé à haute température sont principalement O_2, UO_3, UO_2, UO, CeO_2 (ou PuO_2), CeO(ou PuO). Les pressions de vapeur de ces différentes espèces varient, pour un rapport donné des deux espèces cationiques, en fonction de la température et de l'écart à la stœchiométrie. En général, la proportion des deux cations n'est donc pas la même dans la phase gazeuse et dans la phase solide.

Dans un oxyde mixte soumis à un gradient thermique s'il existe des chemins permettant aux espèces gazeuses de circuler le long du gradient de température, il s'établira donc un flux de matière et par conséquent un changement dans la composition initiale du solide avec apparition d'un profil de redistribution.

Ce flux est la conséquence directe du gradient de pression partielle des différentes espèces gazeuses, induit par le gradient thermique (et éventuellement le gradient d'écart à la stœchiométrie). Ce phénomène est résumé sous le terme d'évaporation-condensation, les espèces les plus "volatiles" ayant tendance à s'évaporer des régions chaudes pour venir se condenser dans les zones plus froides.

Une manifestation évidente de ce transport de matière par la phase gazeuse est la migration de la porosité de l'oxyde après frittage vers le centre des aiguilles d'$(UPu)O_2$ irradiées, là où la température est la plus élevée, avec formation d'un trou central (fig.1).

III.2.1. Calcul des pressions partielles des espèces gazeuses

Les pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec $(UCe)O_2$ ou $(UPu)O_2$ sont facilement déterminées si l'on connaît leur enthalpie libre de formation. Les données existant actuellement sur le système U-Ce-O sont insuffisantes pour faire un tel calcul, en particulier en ce qui concerne la relation entre l'écart à la stoechiométrie, la teneur en Cérium et la pression partielle d'oxygène.

Par contre, elles existent avec une précision relativement bonne pour le système U - Pu - O, dont on a vu (chap.I) qu'il était thermodynamiquement voisin du système U-Ce - O . Ce sont ces valeurs que nous utiliserons dans le

modèle de thermodiffusion en phase gazeuse décrit par la suite, en gardant à l'esprit qu'il décrit quantitativement l'évolution d'un oxyde $(UPu)O_2$ sous gradient thermique et simplement de façon qualitative celle d'un oxyde $(UCe)O_2$.

Dans ce qui suit, nous considèrerons que l'oxyde mixte $(U_{1-y}\ Pu_y)O_{2\pm x}$ peut être décrit comme une solution idéale de $UO_{2+\bar{x}_1}$ et $PuO_{2+\bar{x}_2}$. Ainsi peut-on écrire $(U_{1-y}\ Pu_y)O_{2+\bar{x}} = (1 - y)UO_{2+\bar{x}_1} + y\ PuO_{2+\bar{x}_2}$ ($\bar{x}$, $\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$ algébriques - voir chapitre I.1.).

Les enthalpies libres de formation utilisées sont rassemblées dans le tableau suivant avec leurs références bibliographiques.

Molécule	ΔG_f (cal.mole^{-1})	Référence
(UO)g	- 10870 - 11.22 T (K)	[63]
$(UO_2)g$	- 123400 + 5.70 T (K)	[64]
$(UO_3)g$	- 219870 + 27.15 T (K)	[63]
$(UO_{2.00})s$	- 258900 + 41.48 T (K)	[65]
(PuO)g	- 29000 - 12.10 T (K)	[66]
$(PuO_2)g$	- 113100 + 4.35 T (K)	[66]
$(PuO_{2.00})s$	-249500 + 40.30 T (K)	[66]

TABLEAU 4

N.B. L'enthalpie libre de formation d'un oxyde non stoechiométrique $MO_{2+\bar{x}}$ ($\bar{x}$ algébrique) se déduit de la valeur correspondant à 2.00 par la relation :

$$\Delta G_f^\circ (MO_{2+\bar{x}})_s = \Delta G_f^\circ (MO_{2.00})s + \frac{1}{2}\int_{2.00}^{2+\bar{x}} \overline{\Delta GO}_2\ d\left(\frac{O}{M}\right) \qquad [67]$$

Pour calculer les pressions de vapeur des espèces gazeuses, étudions les différents équilibres chimiques où elles interviennent.

Considérons par exemple l'équilibre suivant :

$$(UO_{2+\bar{x}_1})_s \rightleftharpoons (UO)_g + \frac{1+\bar{x}_1}{2} O_2$$

si ΔG_1 est l'enthalpie libre de la réaction, ΔG_f les enthalpies libres de formation des différentes espèces et K la constante d'équilibre, on aura donc :

$$\Delta G_1 = \Delta G_f\,(UO_{(g)}) - \Delta G_f\,(UO_{2+\bar{x}_1(s)}) = -\,RT\,\mathrm{Log}\;K$$

avec $K = \dfrac{P_{UO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1+\bar{x}_1}{2}}}{1-y}$

d'où : $\mathrm{Log}\,P(UO) = -\dfrac{\Delta G_1}{RT} - \dfrac{1+\bar{x}_1}{2}\,\mathrm{Log}\,P_{O_2} + \mathrm{Log}\,(1-y)$

On aura de même :

$$(UO_2)_g \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + (UO)_g \quad -\Delta G_2 = \Delta G_f\,(UO_{(g)}) - \Delta G_f(UO_{2(g)})$$

$$\Longrightarrow \mathrm{Log}\,P(UO_2) = \frac{\Delta G_2}{RT} + \mathrm{Log}\,P\,(UO) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,P_{O_2}$$

$$(UO_3)_g \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + (UO_2)_g - \Delta G_3 = \Delta G_f\,(UO_{2(g)}) - \Delta G_f\,(UO_{3(g)})$$

$$\Longrightarrow \mathrm{Log}\,P(UO_3) = \frac{\Delta G_3}{RT} + \mathrm{Log}\,P\,(UO_2) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,P_{O_2}$$

$$(PuO_{2+\bar{x}_2})_s \rightleftharpoons PuO(g) + \frac{1+\bar{x}_2}{2} O_2 - \Delta G_4 = \Delta G_f\,(PuO_{(g)}) - \Delta G_f(PuO_{2+\bar{x}_2(s)})$$

$$\Longrightarrow \mathrm{Log}\,P\,(PuO) = -\frac{\Delta G_4}{RT} + \mathrm{Log}\,y - \frac{1+\bar{x}_2}{2}\,\mathrm{Log}\,P_{O_2}$$

$$PuO_2(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + PuO\,(g) - \Delta G_5 = \Delta G_f\,(PuO_{(g)}) - \Delta G_f(PuO_{2(g)})$$

$$\Longrightarrow \mathrm{Log}\,P\,(PuO_2) = \frac{\Delta G_5}{RT} + \mathrm{Log}\,P\,(PuO) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,P_{O_2}$$

Ces relations nous permettent donc, pour chaque température, de connaître la variation des pressions partielles des principales espèces en équilibre avec un oxyde mixte $(U_{1-y}\ Pu_y)O_{2+x}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène (voir listing Annexe 5). D'autre part, nous avons à notre disposition un programme de calcul [68] qui relie la pression partielle d'oxygène à l'écart à la stoechiométrie pour un $(UPu)O_2$, pour chaque température et chaque teneur en plutonium.

Nous avons donc connaissance des différentes pressions partielles en fonction de la température et du rapport O/M pour chaque teneur en plutonium.

On constate que ces valeurs sont fortement dépendantes du rapport O/M, ce qui explique l'effort expérimental réalisé pour contrôler ce paramètre (fig.23).

Nous avons également tracé (fig.24) à partir de ces résultats, le rapport des cations dans la phase gazeuse en fonction de la température pour différents écarts à la stœchiométrie et pour un rapport Pu/U+Pu dans le solide égal à 30 % (ce qui correspond à nos conditions expérimentales initiales).

Pour chaque température, il existe donc une valeur de l'écart à la stœchiométrie pour laquelle les rapports des deux espèces cationiques sont les mêmes dans les deux phases. Cette valeur correspond à ce que l'on peut appeler la "*congruence*".

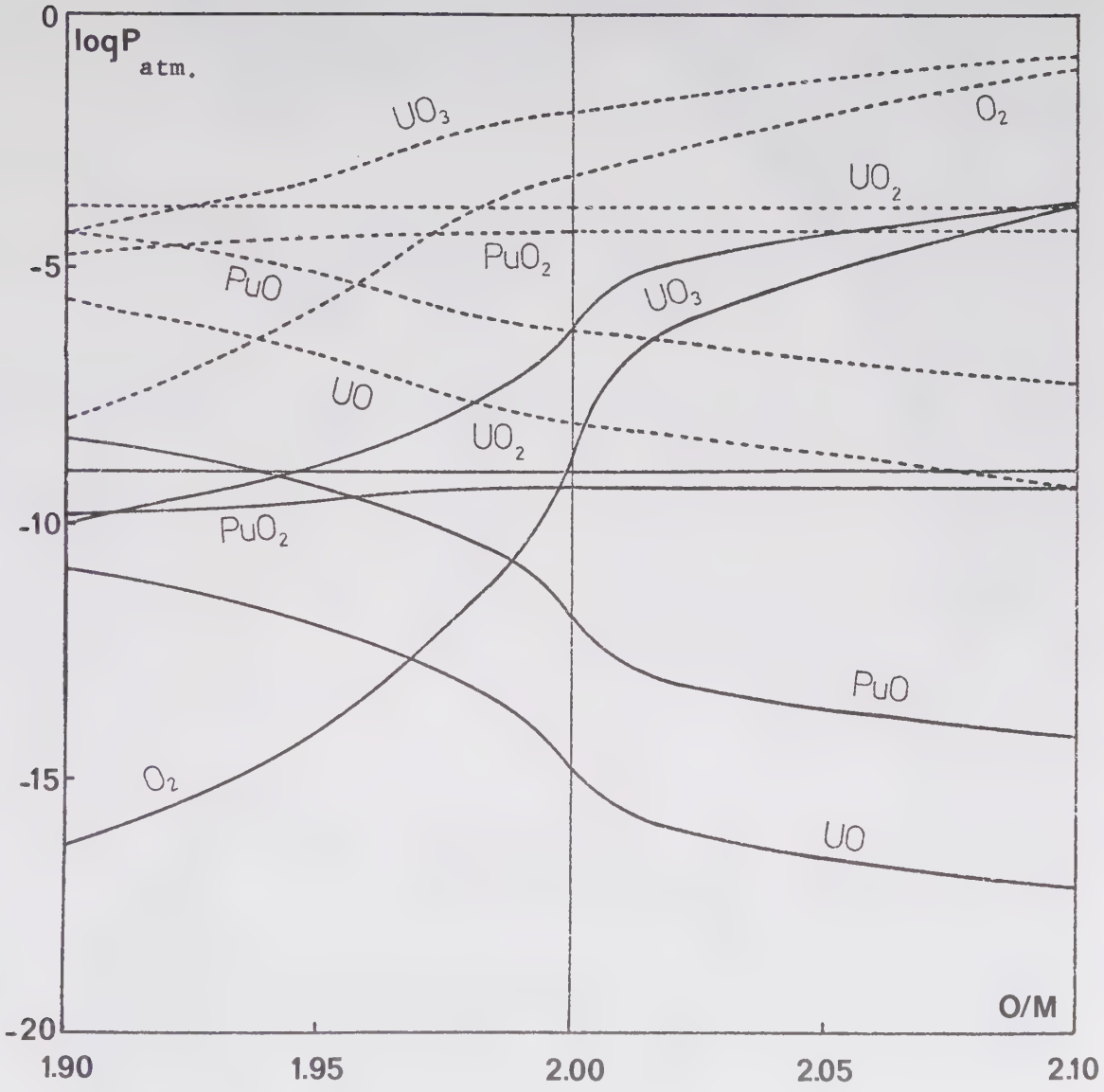
Nous avons reporté (fig.25) le rapport O/M correspondant à une évaporation congruente, en fonction de la température. C'est cette courbe qui, dans le mécanisme de thermomigration en phase gazeuse, va conditionner l'allure du profil de redistribution des cations. En effet, chaque tranche de l'échantillon soumis au gradient thermique est à une température T et possède un écart à la stœchiométrie x. Selon que cet écart correspondra à un rapport Pu/U+Pu dans la vapeur plus grand ou plus petit que dans le solide, c'est-à-dire suivant que l'on se situera d'un côté ou de l'autre de la "*congruence*", la tranche considérée aura tendance à s'appauvrir ou à s'enrichir en plutonium.

Cette propriété a été vérifée expérimentalement par BOBER, SARI et SCHUMACHER [18] qui ont trouvé que le (O/M) de la congruence pour un $U_{0,85}\ Pu_{0,15}\ O_{2-x}$ à 2400°C se situait entre 1.96 et 1.97.
Nous avons également vérifié cet effet au laboratoire dans différentes expé-

pressions partielles au-dessus de $U_{0.7}Pu_{0.3}O_{2\pm X}$

—— T=1500°c

----- T=2000°c



variation du rapport (Pu/U+Pu) dans la phase gazeuse en équilibre avec $U_{0.7}Pu_{0.3}O_{2-X}$

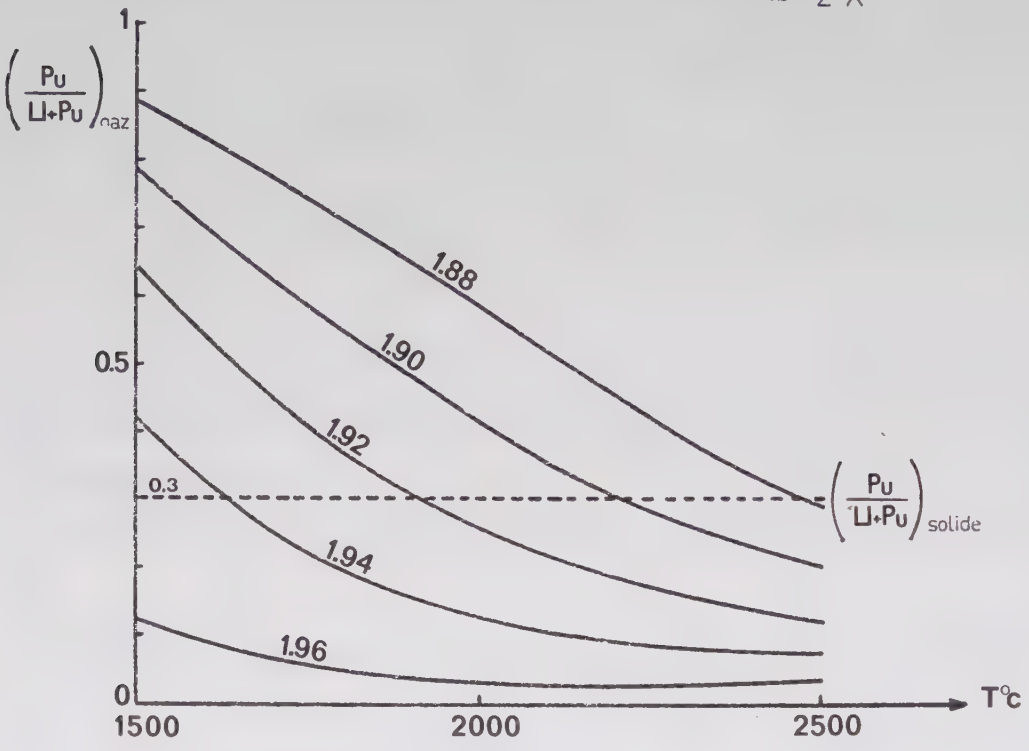


FIGURE 24

variation du point de "congruence" pour $U_{0.7}Pu_{0.3}O_2$

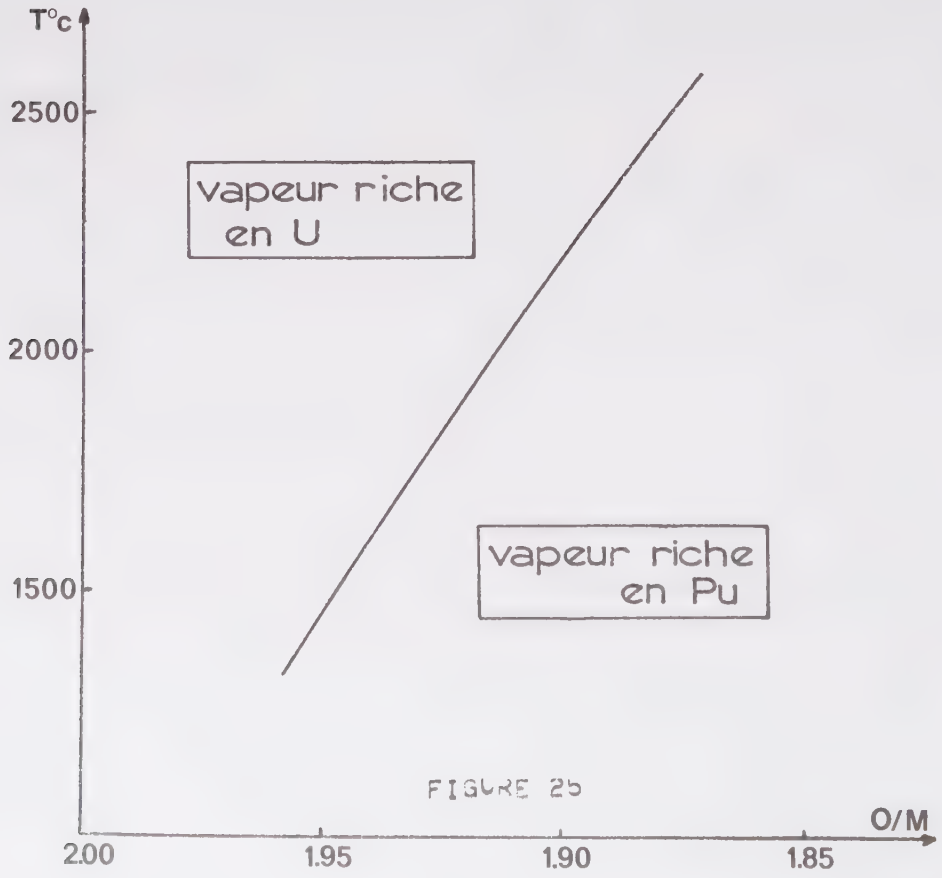


FIGURE 25

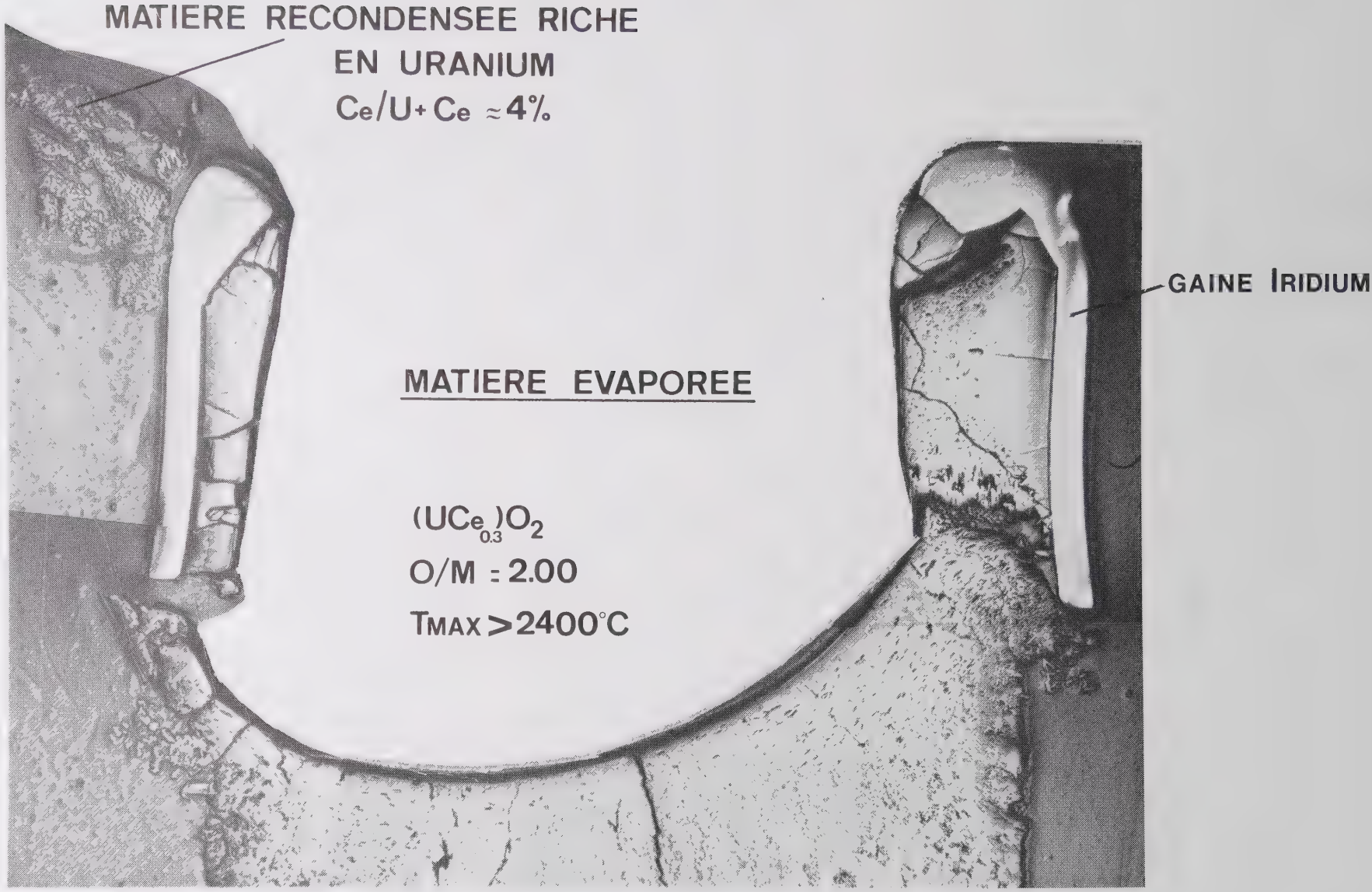

MATIERE RECONDENSEE RICHE
EN URANIUM
Ce/U+Ce ≈4%
GAINE IRIDIUM
MATIERE EVAPOREE
(UCe0.3)O2
O/M : 2.00
TMAX >2400°C
0.5mm

FIGURE 26

riences où l'oxyde mixte $(UCe)O_2$ s'était évaporé. Pour un rapport (O/M) proche de 2.00, la matière recondensée est plus riche en uranium (U/U+Ce ≃ 96 %) que l'oxyde initial (U/U+Ce ≃ 70 %) (fig.26). Par contre, pour des écarts à la stoechiométrie importants (O/M < 1.96) c'est l'inverse qui est observé.

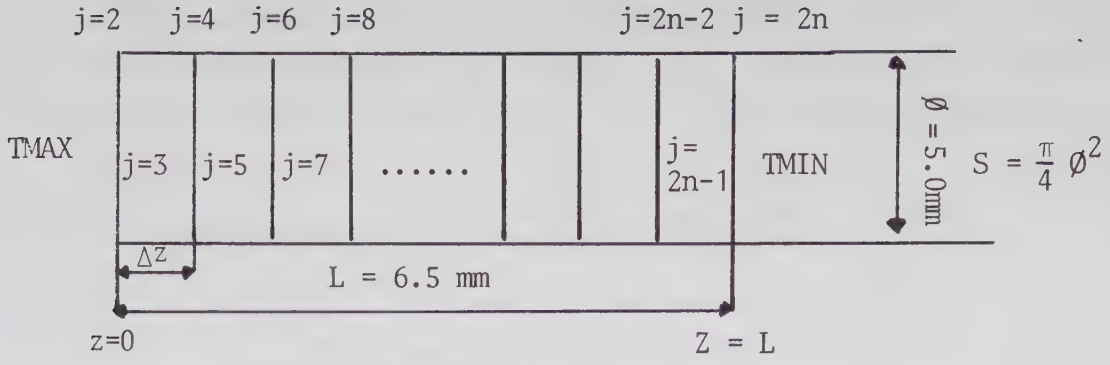
III.2.2. Modélisation de la thermomigration en phase gazeuse.

Ainsi que nous l'avons déjà noté, une manifestation du transport de la matière en phase gazeuse sous gradient thermique consiste en la migration de la porosité résiduelle vers les hautes températures, couramment observée aussi bien sur les aiguilles irradiées que dans les expériences en laboratoire.

Il est possible de modéliser la redistribution des cations à partir des calculs basés sur la vitesse de migration de ces pores [69 - 73] en connaissant leur répartition spatiale et leur taille [74] et en analysant le taux d'uranium et de plutonium transportés à travers chacun. Ces modèles, basés sur la migration de porosités de formes géométriques bien définies, en particulier les pores lenticulaires [75 - 80] et également les fissures macroscopiques [81], n'expliquent pas quantitativement les phénomènes observés. Les redistributions calculées par ces méthodes sont en général trop faibles [80]. Ceci semble indiquer que ce ne sont pas là les seuls chemins pour la migration en phase gazeuse.

Il nous a donc semblé préférable de traiter le problème en ne s'attachant qu'au volume libre global dans chaque tranche dz de l'échantillon, caractérisée par des surfaces spécifiques d'évaporation-condensation et de transfert variables dans l'espace et dans le temps en fonction de la densité locale de l'oxyde. Ceci revient en fait à supposer que le transfert de vapeur se fait par des micro-fissures réparties uniformément dans l'oxyde. Ce point est d'ailleurs discuté plus en détail dans ce qui suit.

Considérons donc un cylindre d'oxyde mixte $(AB)O_2$ de longueur L, soumis à un gradient thermique axial. Ce cylindre est divisé en fines tranches d'épaisseur Δz repérées par l'indice j, variant de 2 à 2n par pas de 2 tel que $2n.\Delta z = L$ (voir schéma ci-après).



La tranche d'indice j est à une température T_j avec des concentrations en cations $C_A(j)$ et $C_B(j)$, une densité ρ_j qui correspond à un volume poreux $V_p(j)$ possédant une surface d'évaporation-condensation $S_E(j).\Delta z$ et une section de transfert par diffusion gazeuse vers les tranches adjacentes j-2 et j+2 notée $S_T(j)$. Ces deux surfaces sont des fonctions de la porosité. Dans le volume poreux $V_p(j)$ règne des pressions partielles $P_i(j)$, i représentant chacune des molécules gazeuses existantes, à savoir UO, UO_2, UO_3, PuO, PuO_2. Les pressions partielles d'équilibre correspondantes à la température T_j pour un $\overline{\Delta G_{O_2}}$ local noté $\overline{\Delta G_{O_2}}(j)$, sont $P_{iE}(j)$.

Le flux des espèces A et B qui s'évaporent (ou se condensent) dans la tranche j s'expriment par :

$$(1)\quad \begin{cases} J_A(j) = \sum_i (2\pi m_i k T_j)^{-\frac{1}{2}} (P_{iE}(j) - P_i(j)) & i \text{ représentant UO, } UO_2, UO_3 \\ J_B(j) = \sum_\ell (2\pi m_\ell k T_j)^{-\frac{1}{2}} (P_{\ell E}(j) - P_\ell(j)) & \ell \text{ représentant PuO, } PuO_2 \end{cases}$$

[82]

où m_i est la masse de la molécule de l'espèce gazeuse i.

De même, les flux échangés avec les tranches adjacentes par la phase gazeuse sont :

$$(2)\quad \begin{cases} F_A\,(j-1) = -\sum_i \dfrac{D_i\,(j-1)}{RT_{j-1}}\left(\dfrac{P_i(j) - P_i\,(j-2)}{\Delta z}\right) + \sum_i \dfrac{D_i(j-1)}{RT^2_{j-1}}\,P_i(j-1)\left(\dfrac{T_j - T_{j-2}}{\Delta z}\right) \\ F_A\,(j+1) = -\sum_i \dfrac{D_i\,(j+1)}{RT_{j+1}}\left(\dfrac{P_i(j+2) - P_i(j)}{\Delta z}\right) + \sum_i \dfrac{D_i(j+1)}{RT^2_{j+1}}\,P_i(j+1)\left(\dfrac{T_{j+2} - T_j}{\Delta z}\right) \end{cases}$$

$$(2')\quad \begin{cases} F_B\,(j-1) = -\sum_\ell \dfrac{D_\ell\,(j-1)}{RT_{j-1}}\left(\dfrac{P_\ell(j) - P_\ell(j-2)}{\Delta z}\right) + \sum_\ell \dfrac{D_\ell(j-1)}{RT^2_{j-1}}\,P_\ell\,(j-1)\left(\dfrac{T_j - T_{j-2}}{\Delta z}\right) \\ F_B\,(j+1) = \sum_\ell \dfrac{D_\ell\,(j+1)}{RT_{j+1}}\left(\dfrac{P_\ell(j+2) - P(j)}{\Delta z}\right) + \sum_\ell \dfrac{D_\ell(j+1)}{RT^2_{j+1}}\,P_\ell(j+1)\left(\dfrac{T_{j+2} - T_j}{\Delta z}\right) \end{cases}$$

Où D_i est le coefficient de diffusion en phase gazeuse de l'espèce i définie par :

$$D_i = \frac{(8\,RT/\pi)^{1/2}}{3\pi\,\sigma^2\,(n_g + n_i)}\left(\frac{M_g + M_i}{Mg.Mi}\right)^{1/2} \qquad /\overline{83}/$$

avec $\pi\sigma^2$ section efficace de collision, avec $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_g)$

n_g concentration des molécules du gaz de remplissage (masse molaire M_g)

n_i concentration des molécules de l'espèce i (masse molaire M_i)

Enfin, les flux en retour par la phase solide s'écrivent :

$$(3)\quad \begin{cases} I_A\,(j-1) = -\tilde{D}\,(j-1)\left(\dfrac{C_A\,(j) - C_A\,(j-2)}{\Delta z}\right) \\ I_A\,(j+1) = -\tilde{D}\,(j+1)\left(\dfrac{C_A\,(j) - C_A\,(j-2)}{\Delta z}\right) \end{cases}$$

$$(3')\quad \begin{cases} I_B\,(j-1) = -\tilde{D}\,(j-1)\,\left(\dfrac{C_B\,(j) - C_B\,(j-2)}{\Delta z}\right) \\ \\ I_B\,(j+1) = -\tilde{D}\,(j+1)\,\left(\dfrac{C_B\,(j+2) - C_B\,(j)}{\Delta z}\right) \end{cases}$$

($\tilde{D}$ = coefficient d'interdiffusion des cations).

Connaissant l'expression des flux, les équations de conservation de la matière permettent de calculer l'évolution des concentrations et des pressions partielles dans chaque tranche j au cours du temps :

$$(4)\quad \begin{cases} C_{Aj}\,(t+\Delta t) = C_{Aj}(t) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,(I_A\,(j+1) - I_A(j-1)) - \Delta t\,\dfrac{S_E(j)}{S}\,J_A(j) \\ \\ C_{Bj}\,(t+\Delta t) = C_{Bj}(t) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,(I_B\,(j+1) - I_B(j-1)) - \Delta t\,\dfrac{S_E(j)}{S}\,J_B(j) \end{cases}$$

$$(4')\quad \begin{cases} P_{Aj}\,(t+\Delta t) = P_{Aj}(t) - RT_j\,\dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,(F_A\,(j+1) - F_A(j-1)) + \Delta t\,\dfrac{S_E(j)}{S_T(j)}\,J_A(j)\,RT_j \\ \\ P_{Bj}\,(t+\Delta t) = P_{Bj}(t) - RT_j\,\dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,(F_B(j+1) - F_B(j-1)) + \Delta t\,\dfrac{S_E(j)}{S_T(j)}\,J_B(j)\,RT_j \end{cases}$$

Dans la réalité, il apparaît que la vitesse d'évaporation-condensation est très supérieure à la vitesse de transfert par diffusion gazeuse, ce qui signifie que la diffusion constitue le phénomène limitatif qui impose son rythme à l'ensemble du processus. Ceci a déjà été noté par différents auteurs au sujet de la migration des pores [69, 72, 84]. On peut donc négliger les flux J_A et J_B et supposer que la pression dans chaque tranche est égale à la pression d'équilibre : $P_{iE}(j) = P_i(j)$ $(\forall_i, \forall_j)$.

Alors le bilan de matière s'écrit :

$$(5)\quad \begin{cases} C_{Aj}(t+\Delta t) = C_{Aj}(t) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,(I_A(j+1) - I_A(j-1)) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,\dfrac{S_T(j)}{S}\,(F_A(j+1) - F_A(j-1)) \\ C_{Bj}(t+\Delta t) = C_{Bj}(t) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,(I_B(j+1) - I_B(j-1)) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\,\dfrac{S_T(j)}{S}\,(F_B(j+1)) - F_B(j-1)) \end{cases}$$

On peut donc connaître en fonction du temps l'évolution du profil des concentrations ainsi que les variations de la densité.

En effet, celle-ci ne se conserve pas dans le processus et l'on assiste globalement à un flux de porosités vers les zones chaudes (ce qui est très compréhensible intuitivement, la matière s'évaporant dans les zones chaudes et se condensant dans les parties les plus froides). Cette porosité débouche à la surface supérieure et fait donc reculer cette dernière au cours du temps. Cela correspond au "*trou central*" observé dans les aiguilles irradiées.

La densité est reliée aux concentrations C_A et C_B par la relation :

$$\rho = \rho_{th} \cdot \frac{C_A + C_B}{N_{th}}$$

ρ_{th} = densité théorique

N_{th} = concentration théorique en sites cationiques ($N_{th} \simeq 0.041/cm^3$)

Pour faire un calcul numérique rigoureux, il est donc préférable d'exprimer les flux précédents dans le repère lié à la surface chaude, en mouvement par rapport au repère du laboratoire à la vitesse V.

Notons avec le signe 'prime' les flux dans ce nouveau repère. Ils sont reliés aux anciens flux par les relations suivantes :

$$\begin{cases} F'_A = F_A - \left(\dfrac{P_A}{RT}\right).V \simeq F_A \\ F'_B = F_B - \left(\dfrac{P_B}{RT}\right).V \simeq F_B \end{cases}$$

($\dfrac{P}{RT}$ représente la quantité de matière sous forme de vapeur dans la porosité, ce qui est totalement négligeable).

et

$$\begin{cases} I'_A = J_A - C_A V \\ I'_B = I_B - C_B V \end{cases}$$

Soit J_A et J_B les flux globaux des matières A et B tels que :

$$\begin{cases} J_A = I_A + \dfrac{S_T}{S} F_A \\ J_B = I_B + \dfrac{S_T}{S} F_B \end{cases} \qquad \text{(repère du laboratoire)}$$

et soit également J_P le flux de porosité.

On aura alors :

$$\begin{cases} J'_A = J_A - C_A V \\ J'_B = J_B - C_B V \quad \left(\dfrac{P}{RT} \text{ est totalement négligeable devant C}\right) \\ J'_P = J_P - C_P V \end{cases}$$

à la surface "chaude" $J'_A = J'_B = 0$ (pas d'évaporation de matière).

En sommant les trois équations précédentes, on en déduit donc :

$$V = - \frac{J'_P(0)}{N_{th}} \quad (\text{car } C_A + C_B + C_P = \text{constante} = N_{th})$$

Nous avons donc déterminé les flux dans le repère mobile ainsi que l'expression de la vitesse de déplacement de celui-ci en fonction du flux de porosité.

L'équation de conservation de la matière, dans le repère mobile, reste de la même forme que précédemment mais fait désormais intervenir les nouveaux flux :

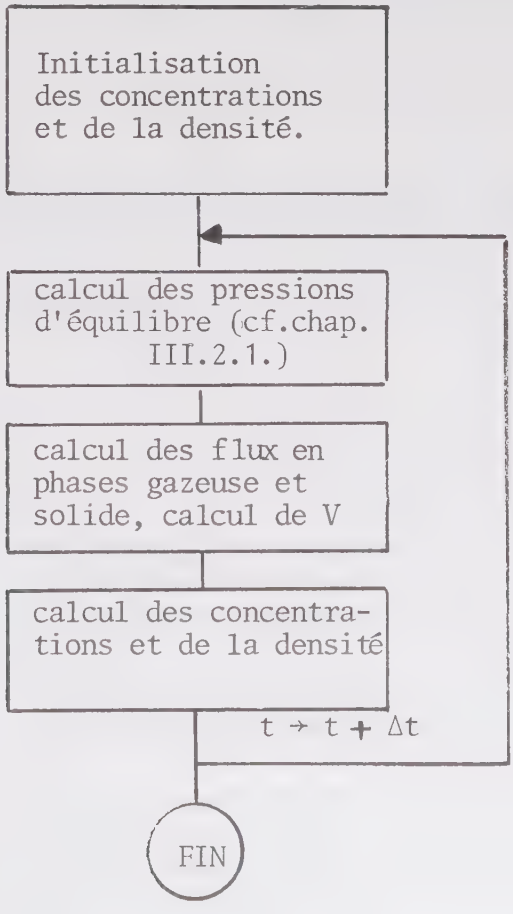
$$\begin{cases} C_{A_j}(t + \Delta t) = C_{A_j}(t) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\left(I'_A(j+1) - I'_A(j-1)\right) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\dfrac{S_T}{S}(j)\left(F'_A(j+1) - F'_A(j-1)\right) \\ C_{B_j}(t + \Delta t) = C_{B_j}(t) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\left(I'_B(j+1) - I'_B(j-1)\right) - \dfrac{\Delta t}{\Delta z}\dfrac{S_T(j)}{S}\left(F'_B(j+1) - F'_B(j-1)\right) \end{cases}$$

En partie froide, la condition aux limites de flux nuls (repère labo) s'écrira donc désormais :

$$\begin{cases} I'_A = -C_A V \\ I'_B = -C_B V \end{cases}$$

$$\begin{cases} F'_A = -\left(\dfrac{P_A}{RT}\right)V \\ F'_B = -\left(\dfrac{P_B}{RT}\right)V \end{cases}$$

A partir des équations ci-dessus le schéma de déroulement du calcul est défini comme suit (cf. programme de calcul).



N.B. La valeur retenue pour $\tilde{D}$ UO_2/PuO_2 est celle proposée par BOBER et SCHUMACHER [21].

$$\tilde{D} = 0.34 \exp - \frac{97300 \text{ (cal)}}{RT} \quad (cm^2/s)$$

La surface de transfert $S_T(j)$ est fonction de la porosité : si la densité est maximale ($\rho / \rho_{th} = 1$) alors $S_T = 0$. De même, si $\rho/\rho_{th} = 0$ alors $S_T = S = \frac{\pi}{4} \phi^2$.

Nous avons choisi une variation linéaire entre ces deux bornes :

$$S_T(j) = S \left(1 - \frac{\rho(j)}{\rho th}\right)$$

Ce choix revient à supposer que le passage du flux gazeux se fait par des micro-fissures cylindriques parallèles au gradient thermique, de hauteur Δz, réparties uniformément dans la tranche d'oxyde d'épaisseur Δz et telles que la somme de leur volume corresponde au volume de porosité de la tranche, $V_p(j)$, et la somme de leur surface de base soit égale à $S_T(j)$. On aura donc la relation :

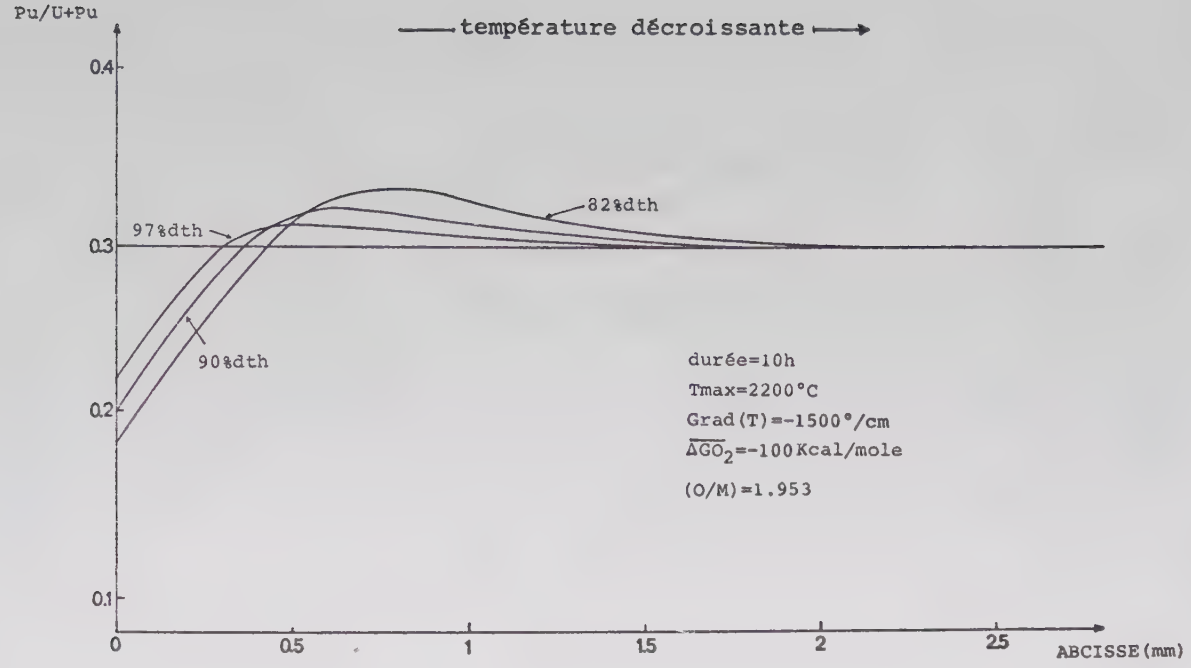
$$V_p(j) = \Delta z . S_T(j)$$

Cette configuration géométrique optimise la surface de transfert pour un volume poreux donné. Dans la réalité, il se peut que $S_T(j)$ soit inférieur à cette valeur et donc que la redistribution correspondante des cations soit plus faible.

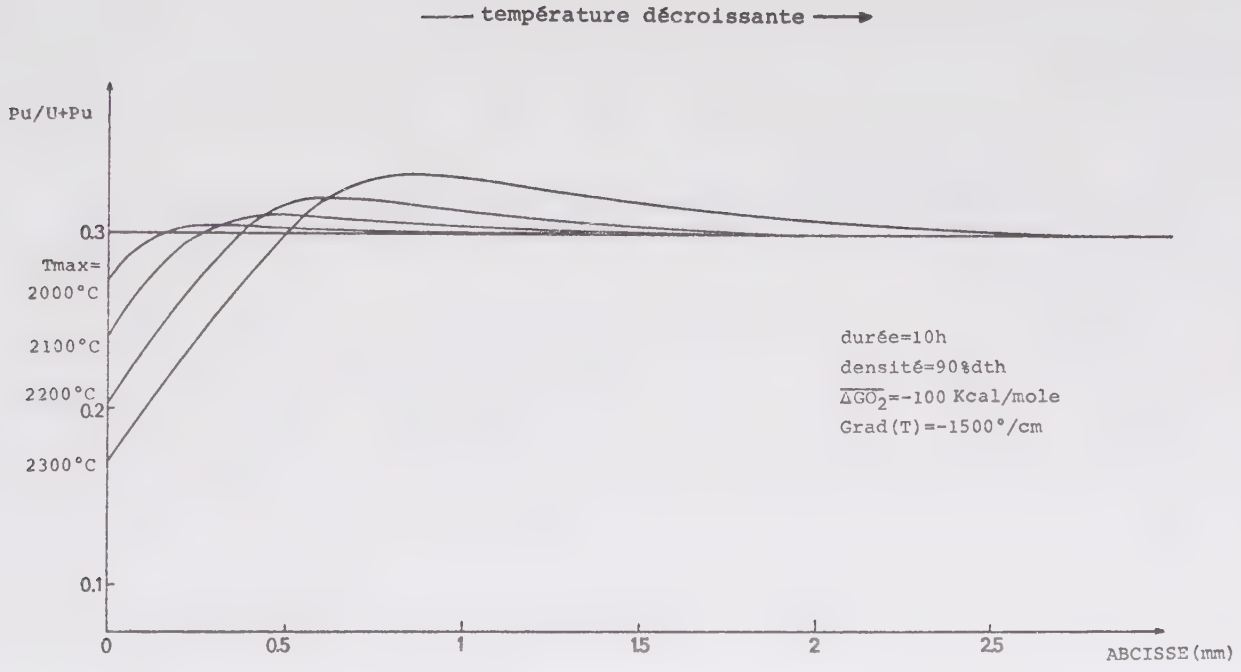
III.2.3. Comportement du modèle.

Les figures suivantes (fig. n° 27 à 30) nous montrent le comportement du modèle décrit ci-dessus en fonction des différents paramètres (densité, température, rapport O/M). Leur influence correspond à ce qu'il était permis de prévoir intuitivement. Ainsi, le phénomène de migration est activé thermiquement et est favorisé par une faible densité de l'oxyde.

L'inversion de profil attendue, en fonction de l'écart à la stœchiométrie, est également constatée. La figure n° 29 décrit l'évolution en fonction du temps. On remarque que le phénomène se sature au bout de quelques heures



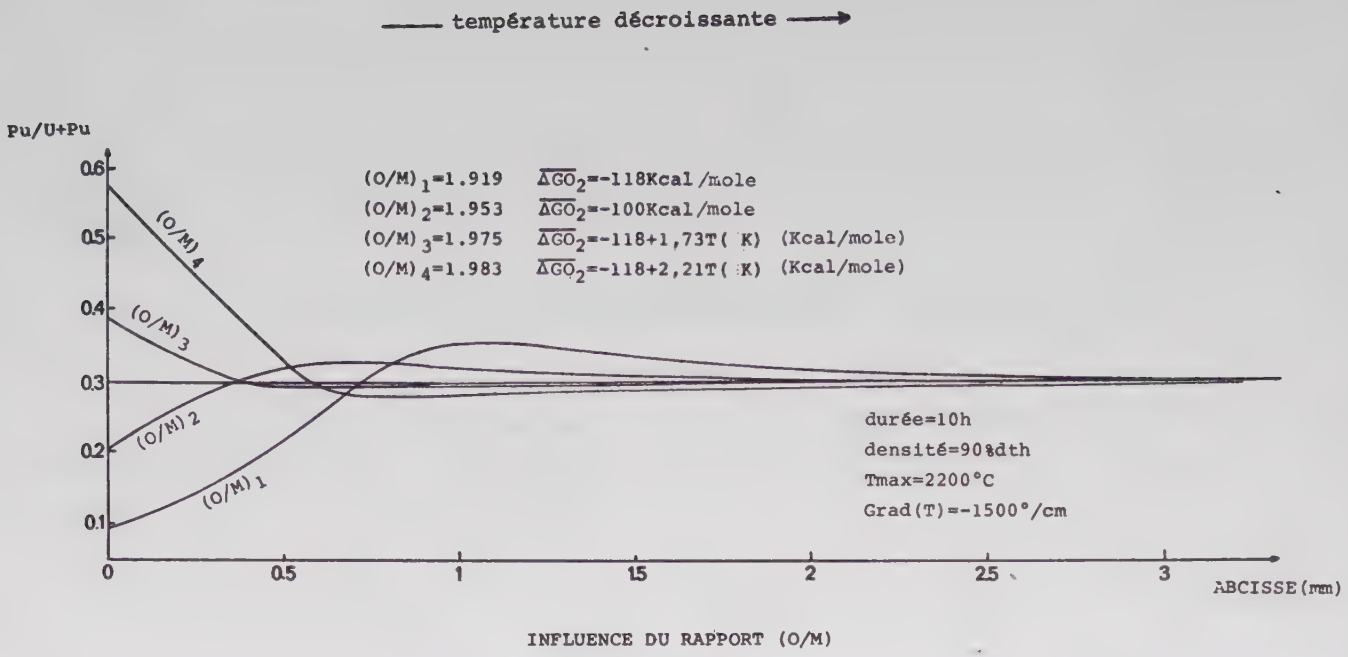
INFLUENCE DE LA DENSITE



INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

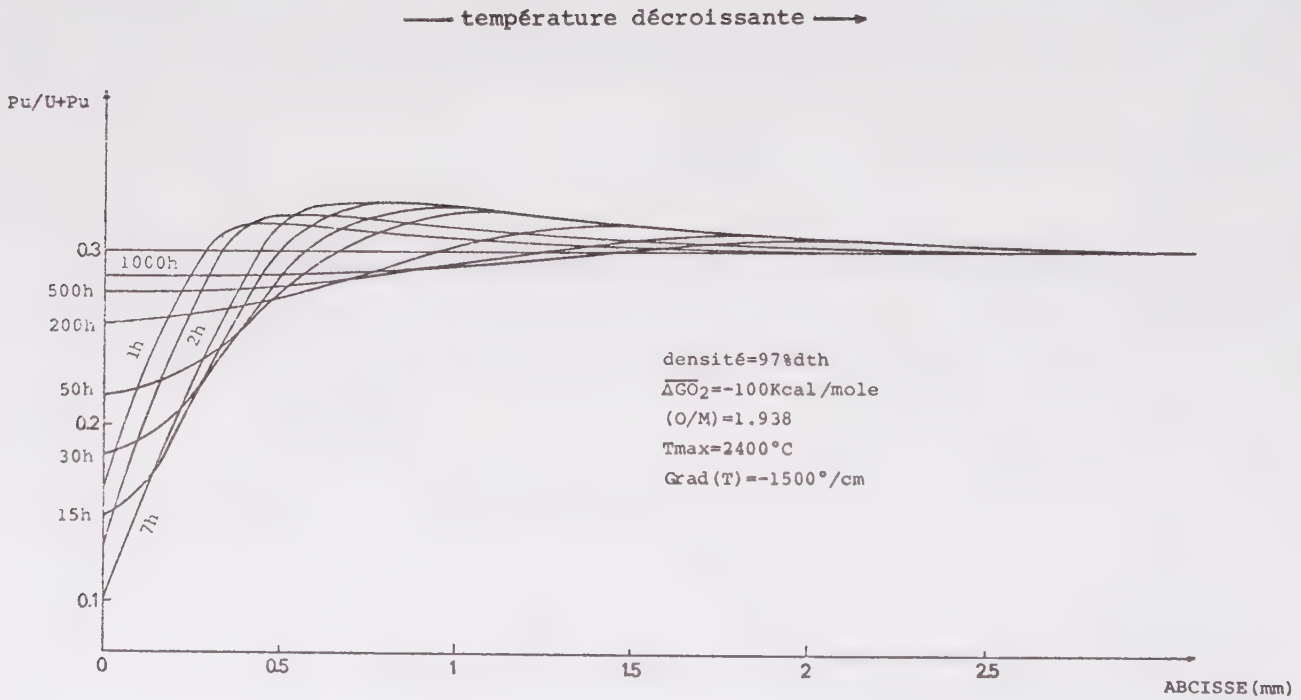
COMPORTEMENT DU MODELE DE REDISTRIBUTION EN PHASE GAZEUSE

FIGURE 27



INFLUENCE DU RAPPORT (O/M)

FIGURE 28



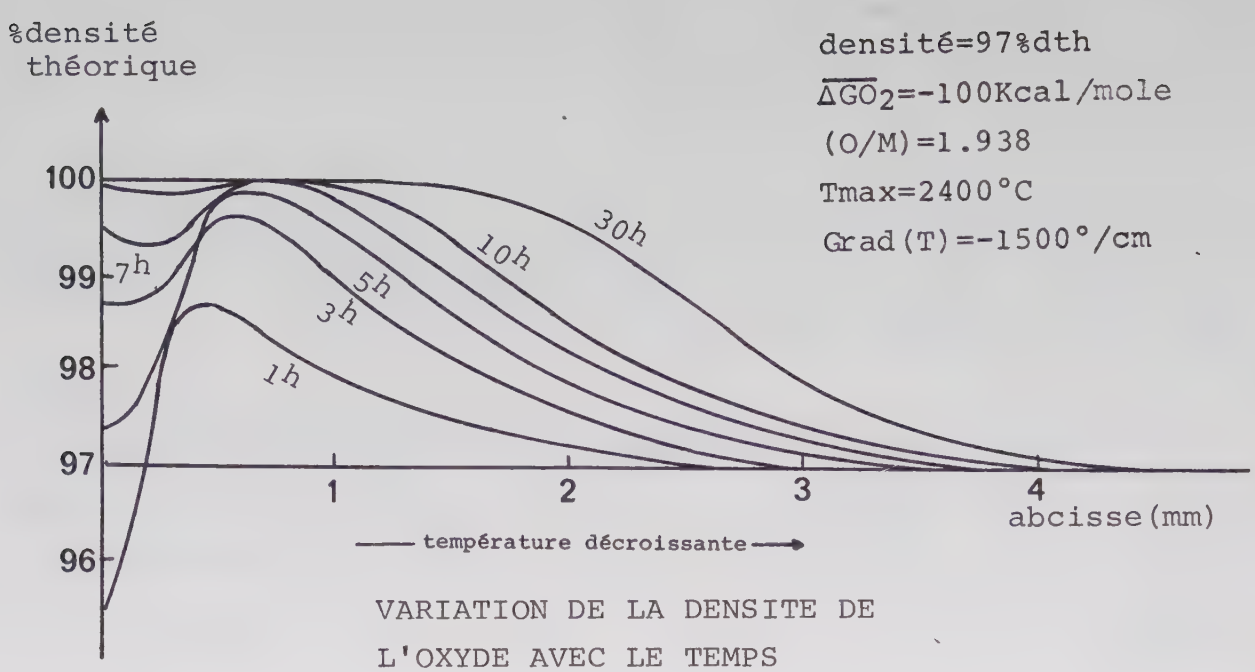
COMPORTEMENT EN FONCTION DU TEMPS

COMPORTEMENT DU MODELE DE REDISTRIBUTION EN PHASE GAZEUSE

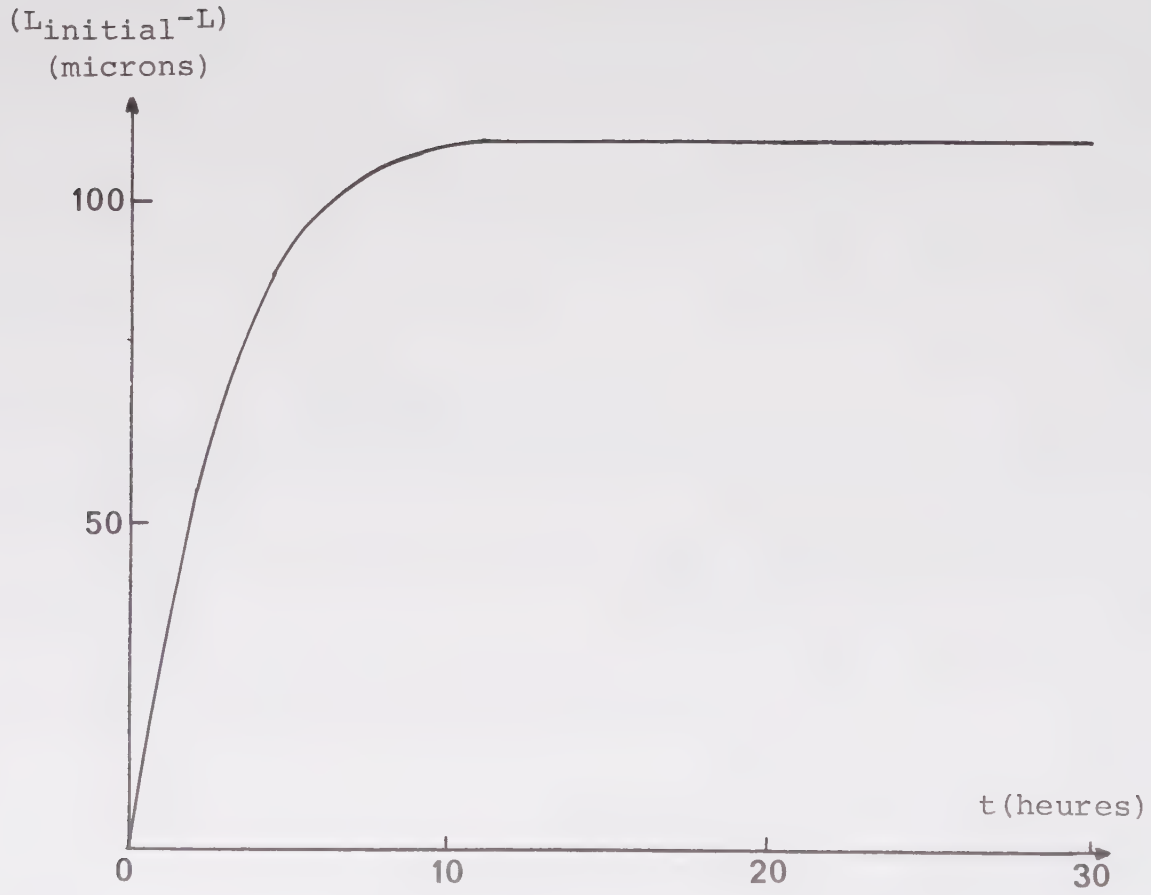
FIGURE 29

(à haute température). Cette saturation est due à la densification progressive de l'oxyde par élimination de la porosité à la surface chaude (fig.30). Celle-ci entraîne une diminution de la surface de transfert $S_T(j)$ et par conséquent réduit le flux de matière transporté par la phase gazeuse.

Au bout d'un certain temps, les flux gazeux deviennent inférieurs aux flux en retour par la phase solide (diffusion chimique) et le profil évolue vers un état d'équilibre où les gradients de concentration des différentes espèces seront nuls (en l'absence bien sûr d'une éventuelle thermo-migration en phase solide).



VARIATION DE LA DENSITE DE L'OXYDE AVEC LE TEMPS



VARIATION DE LA LONGUEUR DE L'ECHANTILLON EN FONCTION DU TEMPS: $(L_{initial}-L)=f(t)$

FIGURE 30

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

IV.1. MESURES DE $\overline{\Delta G_{O_2}}$ DANS LE SYSTEME U - Ce - O

IV.1.1. Mesures de $\overline{\Delta G_{O_2}}$ en fonction de la température et de l'écart à la stoechiométrie dans $(UCe)O_{2\pm x}$ avec un électrolyte solide.

Le besoin d'établir la relation $\overline{\Delta G_{O_2}} = f(T, O/M)$ dans les oxydes mixtes $(UCe)O_2$ répond à plusieurs préoccupations :

. d'une part, déterminer des données thermodynamiques précises sur ce système pour lequel, à la différence d'$(UPu)O_2$, les résultats de la littérature sont dispersés et peu abondants [85, 86].

. d'autre part, pouvoir mesurer le rapport O/M de façon rapide et non destructive, ceci par des méthodes électrochimiques utilisant les électrolytes solides.

Le réseau des courbes $\overline{\Delta G_{O_2}} = RT \text{ Log } PO_2 = f(T, O/M)$ a été déterminé expérimentalement pour les oxydes mixtes $(UCe)O_2$ de teneur molaire 20 % et 30 % en cérium, entre 600°C et 1000°C. La technique expérimentale utilisée fait appel à une sonde ponctuelle en thorine yttriée dont le principe et le montage sont décrits au chapitre II.4. Le choix des cellules à électrolyte solide se justifie à la fois par la grande sensibilité de la mesure, surtout au voisinage de la stœchiométrie et par son caractère non destructif.

✱ Les échantillons sous-stœchiométriques ont été élaborés par traitement thermique sous balayage d'argon-hydrogène 10 % (méthode décrite au chapitre II-2). On a pu observer qu'il y a un très bon accord entre le $\overline{\Delta G_{O_2}}$ imposé dans le four de traitement par l'équilibre gazeux $H_2 - H_2O$ et contrôlé par la jauge en zircone stabilisée, et le $\overline{\Delta G_{O_2}}$ mesuré à la mini-sonde de thorine à la température correspondant à celle du traitement thermique de réduction. Ceci veut dire d'une part, que l'échantillon se met bien à l'équilibre avec la pression partielle d'oxygène imposée par le gaz de balayage, que la trempe des échantillons est correcte, et d'autre part que la jauge en zircone à référence air et celle en thorine à référence Fe/FeO donnent des résultats absolument concordants.

¥ Les échantillons sur-stoechiométriques sont préparés par oxydation dans un mélange CO - CO_2 :

Le recuit se fait dans un four entre 700°C et 1000°C sous balayage d'un mélange gazeux CO - CO_2 de rapport CO/CO_2 approprié. Cette méthode est analogue à celle de réduction sous mélange H_2 - H_2O décrite plus haut.

La durée de ces traitements thermiques, compte-tenu du coefficient de diffusion chimique de l'oxygène, se situe entre 24 heures et 48 heures.

Le rapport O/M obtenu après traitement est mesuré soit à la thermobalance (thermogravimétrie) soit par double pesée, à l'aide d'une balance de précision (sensibilité = $\pm$ 10 µg). Dans ce cas, l'échantillon est pesé à la composition stoechiométrique avant le traitement oxydo-réducteur puis à nouveau à la fin du traitement. L'incertitude sur la pesée est inférieure à 50 µg si l'on prend soin d'opérer toujours dans les mêmes conditions, à savoir : pesée des échantillons juste après leur trempe, pour éviter que la vapeur d'eau et autres impuretés présentes dans l'air du laboratoire ne viennent s'adsorber à la surface de l'oxyde et fausse la mesure de poids.

La différence de poids ΔP mesurée est reliée à l'écart à la stoechiométrie x par la formule (voir annexe 4) :

$$x = \frac{\Delta P}{m} \cdot \frac{M_{ox}}{M_O}$$

m = masse de l'échantillon à O/M = 2.00

M_O = masse molaire de l'atome d'oxygène = 16 g

M_{ox} = masse molaire d'$(UCe)O_{2.00}$ (dépend de la teneur en cérium).

Les échantillons sont amenés à la composition stoechiométrique à 800°C sous argon-hydrogène. Le $\overline{\Delta G}_{O_2}$ correspondant à un O/M = 2.00 à cette température est de l'ordre de - 90 kcal (pour Ce/U+Ce = 30 %). Cette valeur variant très rapidement au voisinage immédiat de 2.00, l'imprécision relative sur la valeur exacte du $\overline{\Delta G}_{O_2}$ correspondant à la stoechiométrie n'est pas gênante.

Les mesures de f.e.m. sur $(UCe)O_{2-x}$ se sont avérées très stables (La valeur de la f.e.m. reste inchangée à $\pm$ 0.1 mV à 800°C pendant 24 heures). La tension est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre à très haute impédance d'entrée (10^{12} Ω).

La stabilité de ces mesures prouve expérimentalement que l'atmosphère d'argon purifié entourant l'échantillon pendant la mesure n'a pas d'effet perturbateur (oxydation ou réduction) sur celui-ci.

Dans le domaine sur-stœchiométrique par contre, nous avons observé une lente dérive de la f.e.m. au cours du temps sur un certain nombre d'échantillons, dans le sens d'une réduction. Ce phénomène, qui ne s'observe pas sur UO_{2+x}, reste inexpliqué pour le moment, car il ne correspond pas à une réduction effective de l'oxyde, celui-ci conservant le même poids. Ces dernières mesures ont été éliminées à cause de leur imprécision.

Les résultats obtenus montrent une variation continu du $\overline{\Delta G}_{O_2}$ en fonction du rapport O/M. Cette variation s'accélère quand l'écart à la stœchiométrie tend vers zéro : ceci correspond au changement du type de défauts du sous-réseau anionique lors du passage à la composition stœchiométrique.

La valeur du $\overline{\Delta G}_{O_2}$ correspondant au bas de la chute c'est-à-dire pour $(UCe)O_{2-\varepsilon}$ est de l'ordre de - 86 kcal à 900°C pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$. Cette valeur est en bon accord avec celle de HOCH [85] (-88Kcal/mole à 900°C pour $U_{0,66}Pu_{0,34}O_2$

Les courbes expérimentales $\overline{\Delta G}_{O_2}$ en fonction de O/M pour différentes températures et ΔE en fonction de T pour différents O/M sont reportées sur les figures suivantes (fig.31, 32, 33, 34 et 37) pour les teneurs 30 % et 20 % en cérium.

La figure n° 35 montre les variations de $\overline{\Delta H}_{O_2}$ et $\overline{\Delta S}_{O_2}$ en fonction du rapport O/M ($\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta H}_{O_2} - T\,\overline{\Delta S}_{O_2}$) pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$. Ces fonctions sont calculées à partir des mesures de force électromotrice (tableau 5).

La comparaison de nos résultats avec les auteurs de la littérature est montrée sur la figure n° 36. Des différences de 15 kcal apparaissent pour des écarts à la stœchiométrie importants (O/M = 1.93). Elles sont dues probablement à l'incertitude de la méthode choisie par ces auteurs pour mesurer $\overline{\Delta G}_{O_2}$ et peut-être également au fait que ce matériau, dans le domaine sous-stœchiométrique se réoxyde très rapidement ce qui peut engendrer des erreurs notables.

variation du $\overline{\Delta GO}_2$ de l'oxyde $U_{0.7}Ce_{0.3}O_{2\pm X}$ avec le rapport O/M et la température

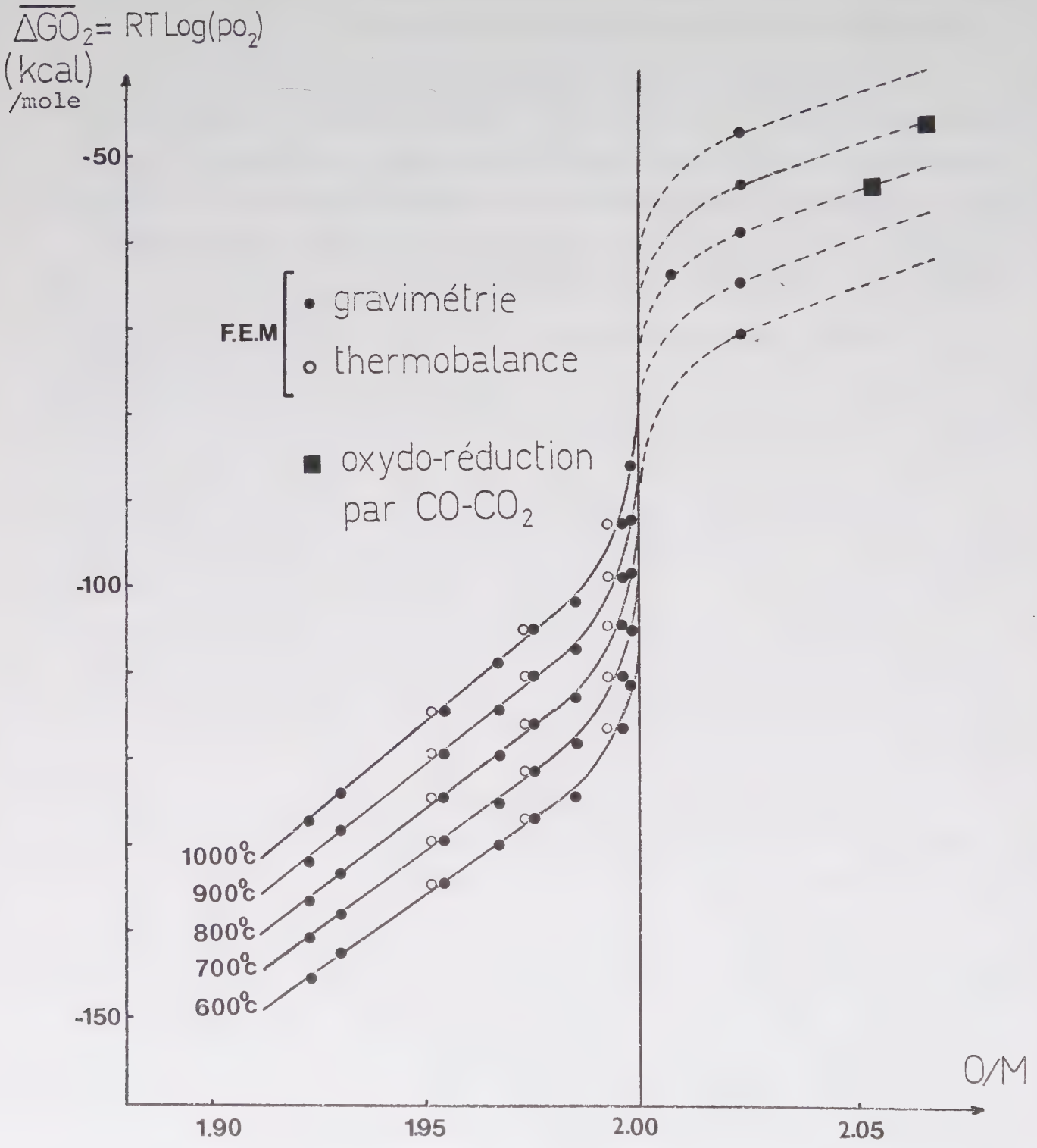


FIGURE 31

variation de la F.E.M mesurée avec le rapport O/M et la température pour $U_{0.7}Ce_{0.3}O_{2-X}$

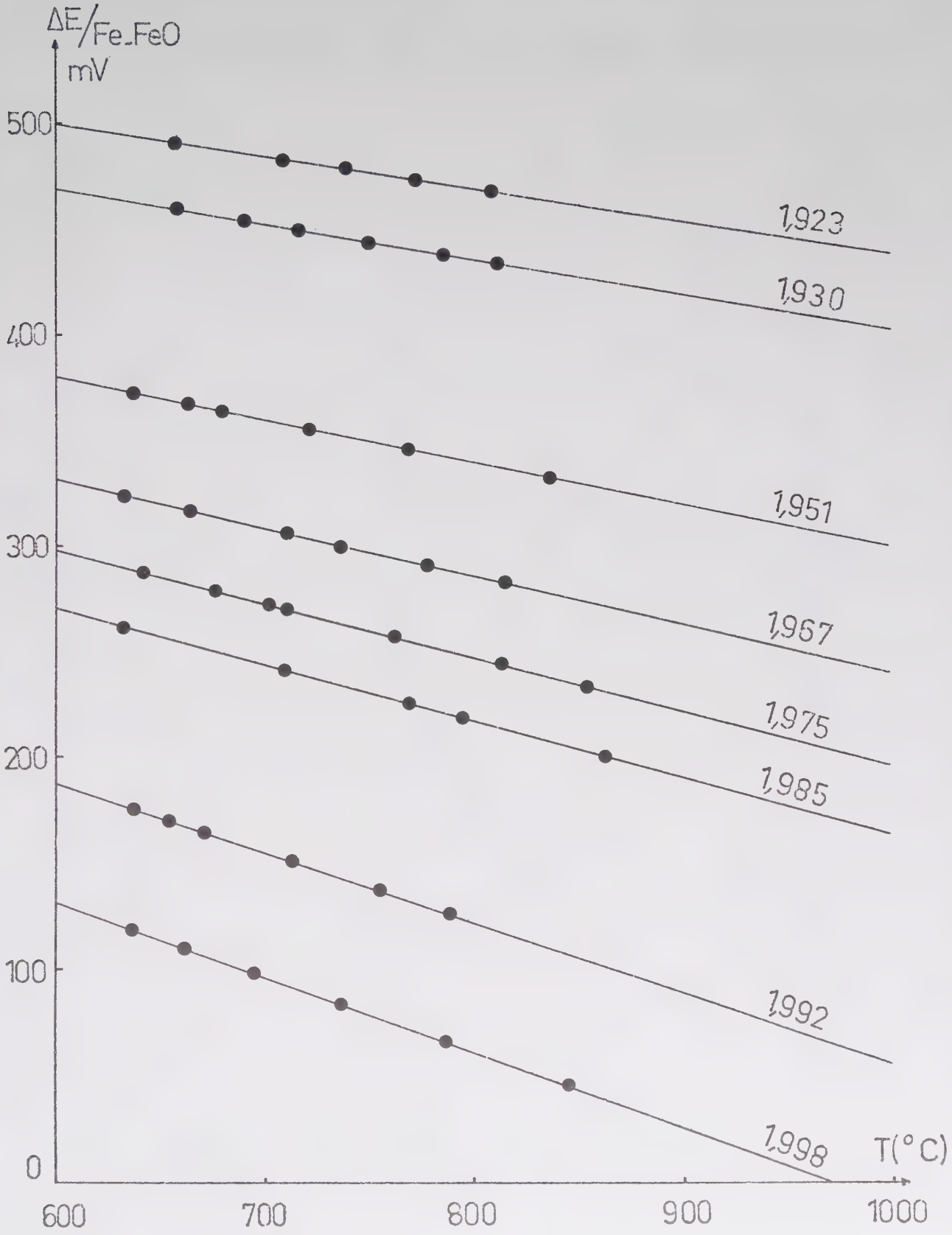


FIGURE 32

variation du $\overline{\Delta GO_2}$ de l'oxyde $U_{0.8}Ce_{0.2}O_{2-X}$ avec le rapport O/M et la température

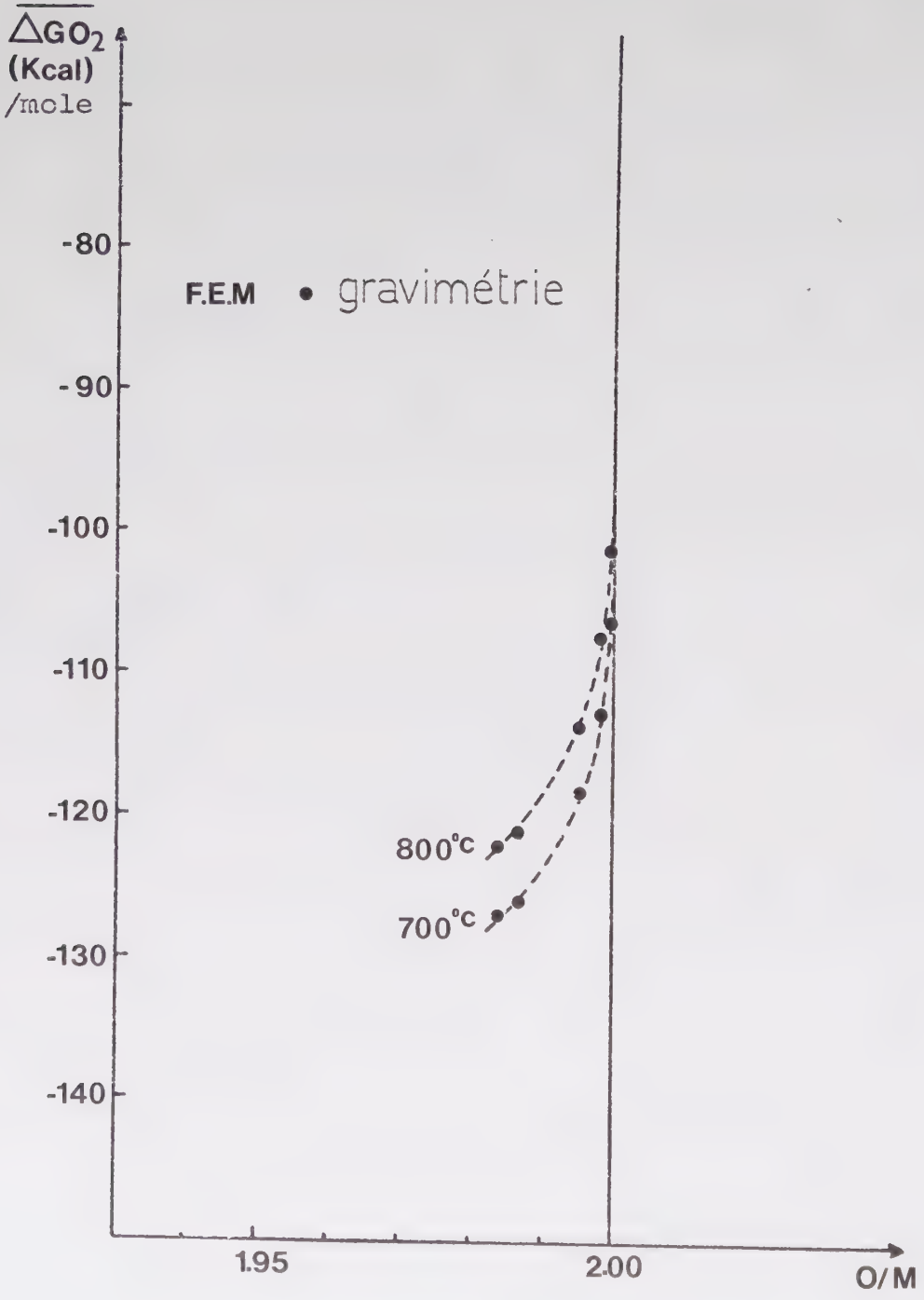


FIGURE 33

variation de la F.E.M mesurée avec le rapport O/M et la température pour $U_{0.8}Ce_{0.2}O_{2-X}$

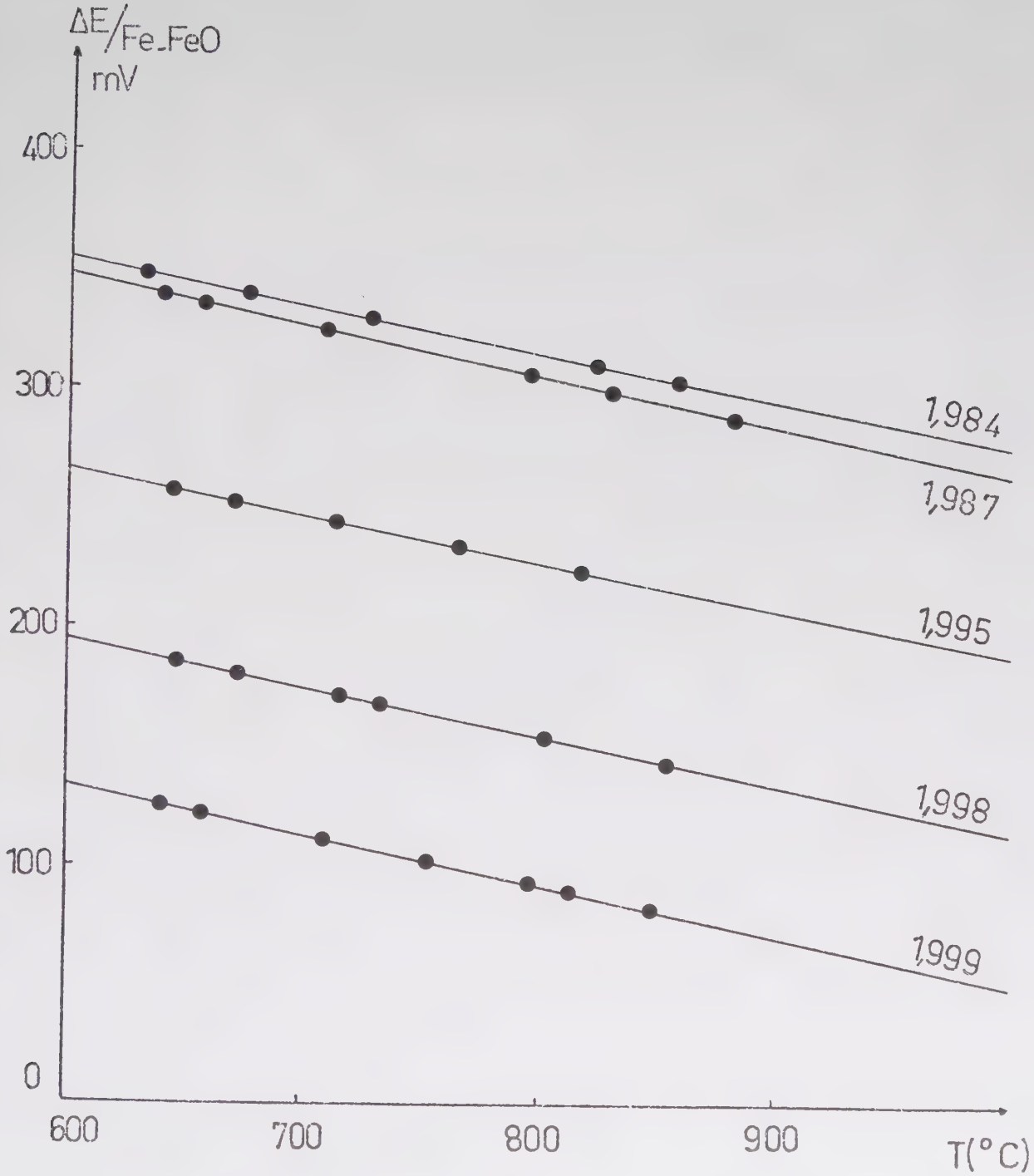


FIGURE 34

Courbes d'enthalpie et entropie molaires partielles pour $U_{0,7}Ce_{0,3}O_{2-X}$

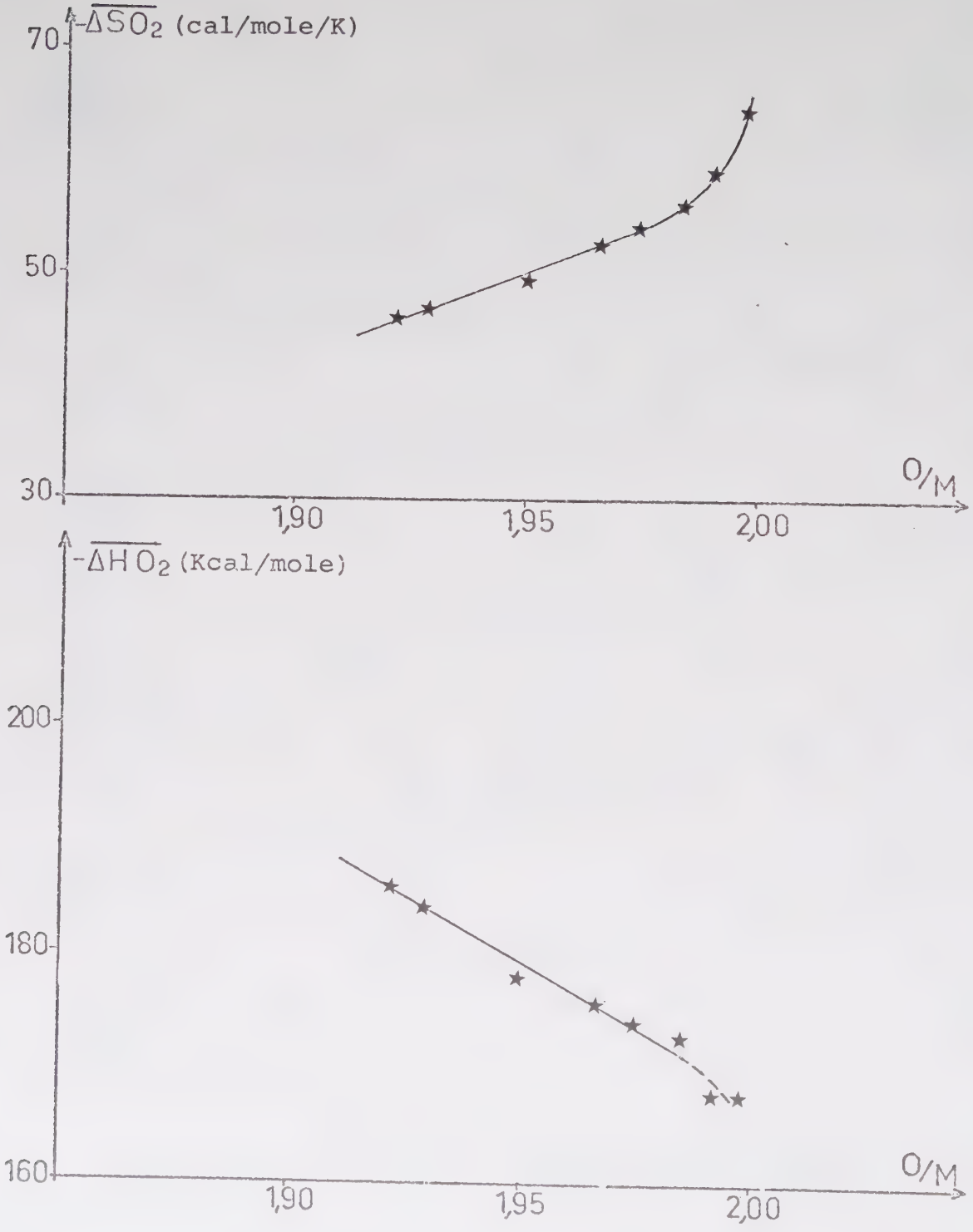


FIGURE 35

Comparaison de nos résultats
avec ceux de la littérature

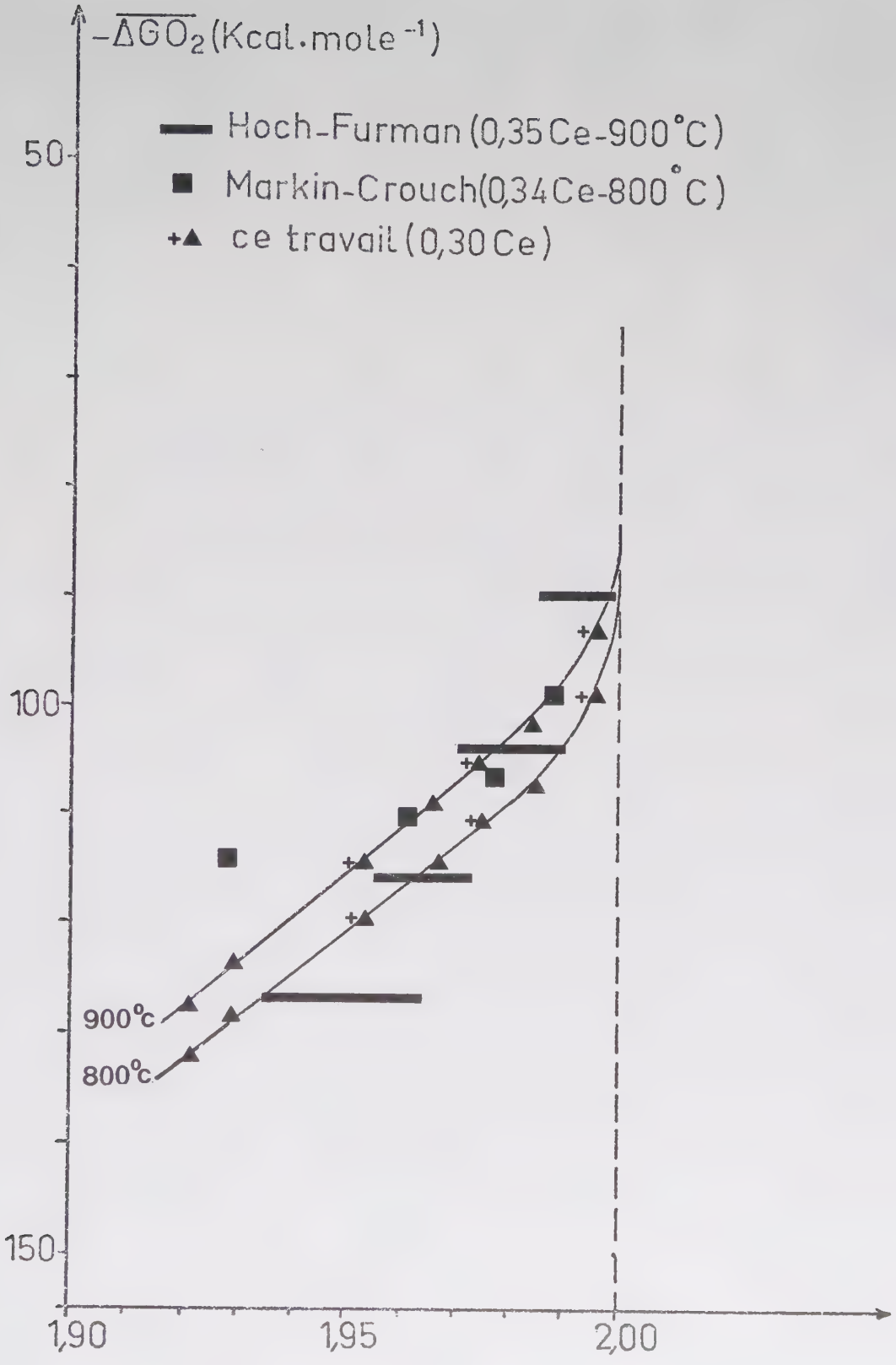
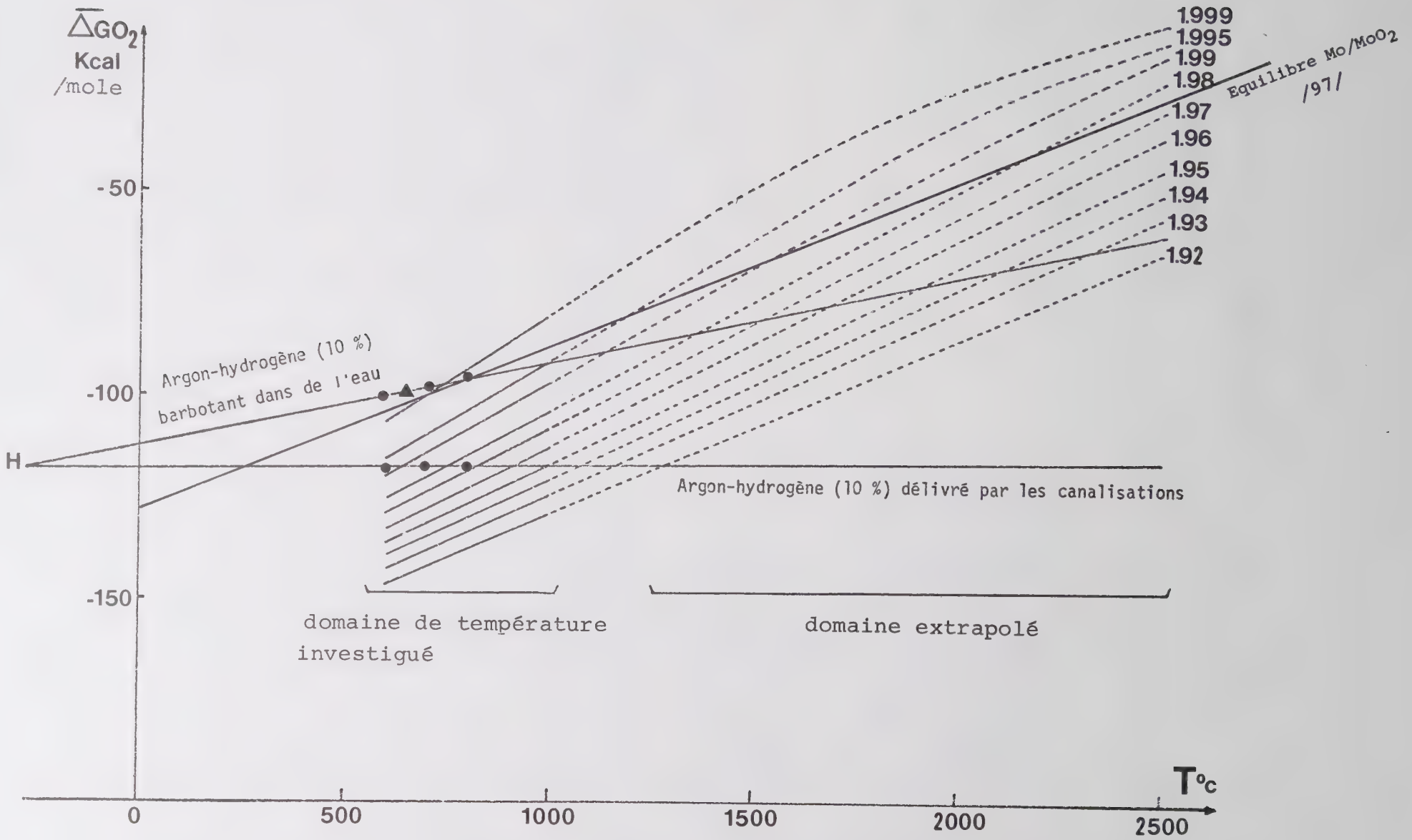


FIGURE 36

O/M	$(UCe)O_2$ 30 %		$(UCe)O_2$ 20 %		O/M
	$-\overline{\Delta S}O_2$ (cal/mole/K)	$-\overline{\Delta H}O_2$ (Kcal/mole)	$-\overline{\Delta S}O_2$ (cal/mole/K)	$-\overline{\Delta H}O_2$ (Kcal/mole)	
1.923	46.0	185.8	49.2	174.8	1.984
1.930	46.9	183.7	50.6	175.6	1.987
1.951	49.7	177.9	49.0	166.6	1.995
1.967	52.4	175.8	49.9	161.0	1.998
1.975	54.3	174.2	50.8	156.0	1.999
1.985	56.1	173.3			
1.992	58.9	167.9			
1.998	64.5	167.9			

TABLEAU 5

La figure n° 37 représente sur un diagramme du type ELLINGHAM les courbes $\overline{\Delta G}O_2 = f(T,O/M)$ pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$. La partie en trait plein correspond à nos mesures de f.e.m. et la zone en pointillé est une extrapolation. Celle-ci, calquée sur le comportement d'$(UPu)O_2$, ne prétend pas à une grande précision (cela nécessiterait au moins quelques points expérimentaux à haute température) mais permet d'avoir une bonne approximation du comportement de l'oxyde en présence de gaz oxydo-réducteur à haute température (ceci nous sera utile au chapitre IV.4). Nous avons également mesuré et tracé sur ce même diagramme les droites d'équilibre $\overline{\Delta G}O_2 = f(T)$ pour deux mélanges gazeux H_2/H_2O à notre disposition au laboratoire, et avec lesquels nous réalisons les traitements d'oxydo-réductions.



$\overline{\Delta GO_2} = f(T, O/M)$ pour $U_{0.7}Ce_{0.3}O_2$

FIGURE 37

IV.1.2. Mesures de $\overline{\Delta G}_{O_2}$ = f(T, O/M), sur $UCeO_{2+x}$ par la méthode des équilibres gazeux.

Dans le domaine sur-stœchiométrique, nous avons tenu à confirmer nos valeurs par quelques mesures obtenues par une méthode différente.

Principe de la méthode : Nous disposons d'une bouteille de mélange CO - CO_2 de titre en CO connu et oxydant pour un $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$. L'expérience consiste à suivre la cinétique d'oxydation, à une température T fixée, d'un $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$ au départ stœchiométrique, ceci par trempe et mesure de poids à différents intervalles de temps. Quand l'équilibre est atteint, la prise totale de poids nous donne le rapport O/M. Le $\overline{\Delta G}_{O_2}$ à la température T de l'expérience est déduit du rapport CO/CO_2.

Résultats : Nous avons utilisé le montage décrit à la figure n° 38, montage sensiblement analogue à celui destiné à l'élaboration des oxydes $(UCe)O_2$ sous-stœchiométriques, l'argon-hydrogène étant remplacé par un mélange $CO-CO_2$.

Pendant la durée de l'expérience, la jauge en zircone nous permet de contrôler la droite $\overline{\Delta G}_{O_2}$ = f(T) du gaz de balayage correspondant au titre en CO figurant sur la bouteille. Cette droite expérimentale (fig.39) correspond à un titre en CO de 288 ppm, d'après l'abaque jointe. Ceci correspond au titre annoncé par le fournisseur (300 $\pm$ 20 ppm).

Nous avons tracé expérimentalement la courbe d'oxydation d'un $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$ à 800°C (fig.40) ainsi que la courbe de réduction d'un $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2,1}$ à 900°C. Les deux points obtenus ont été reportés sur la figure n° 31 et permettent de préciser le tracé des courbes $\overline{\Delta G}_{O_2}$ = f(T,O/M) dans le domaine sur-stœchiométrique.

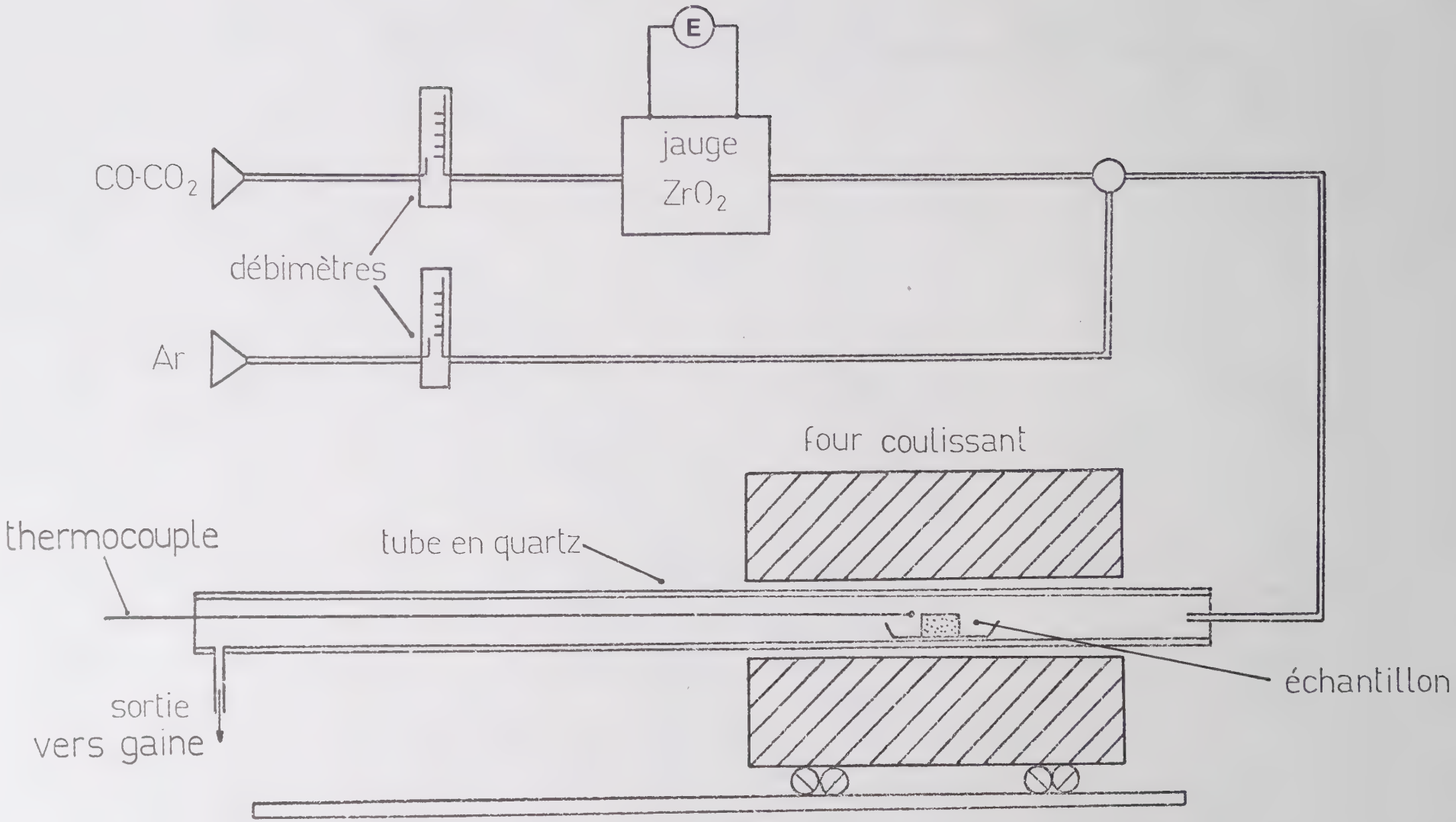
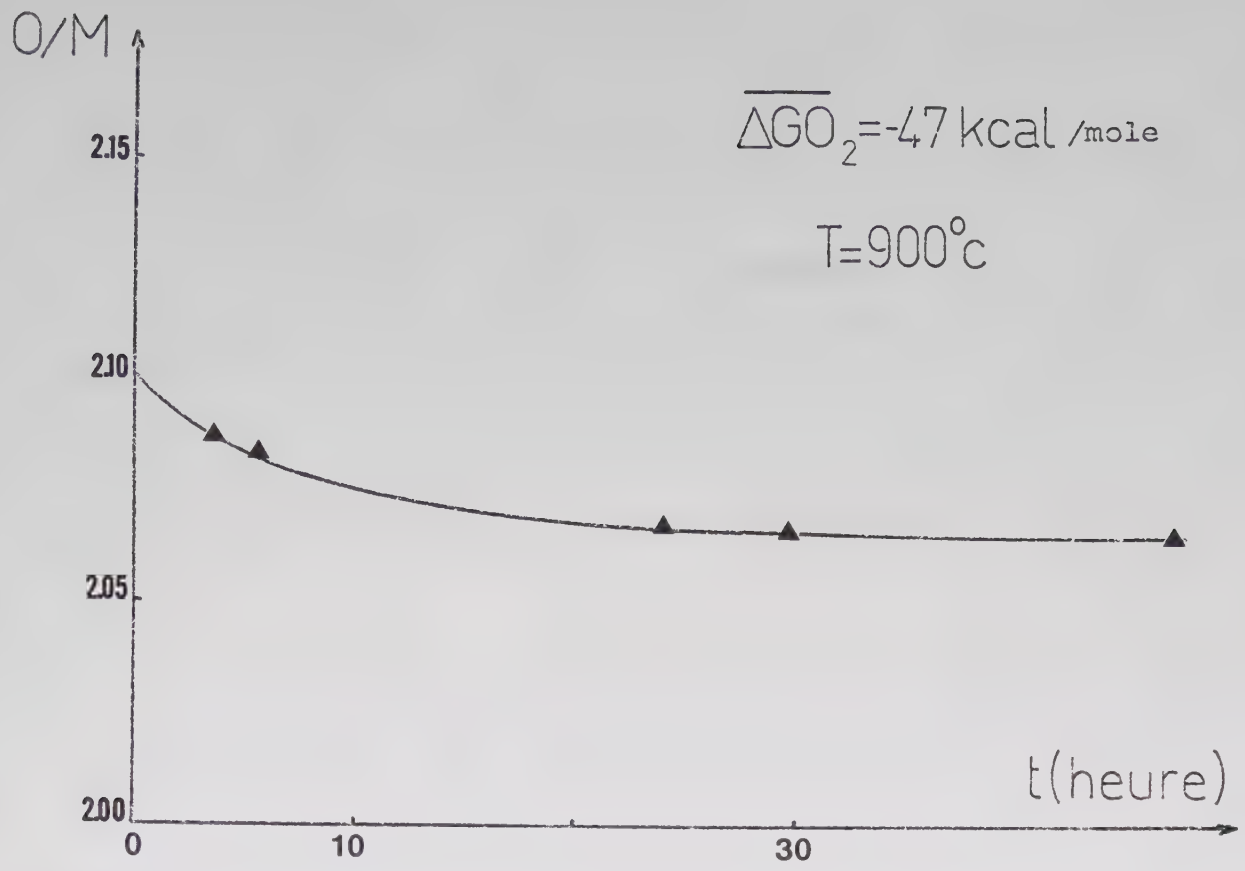


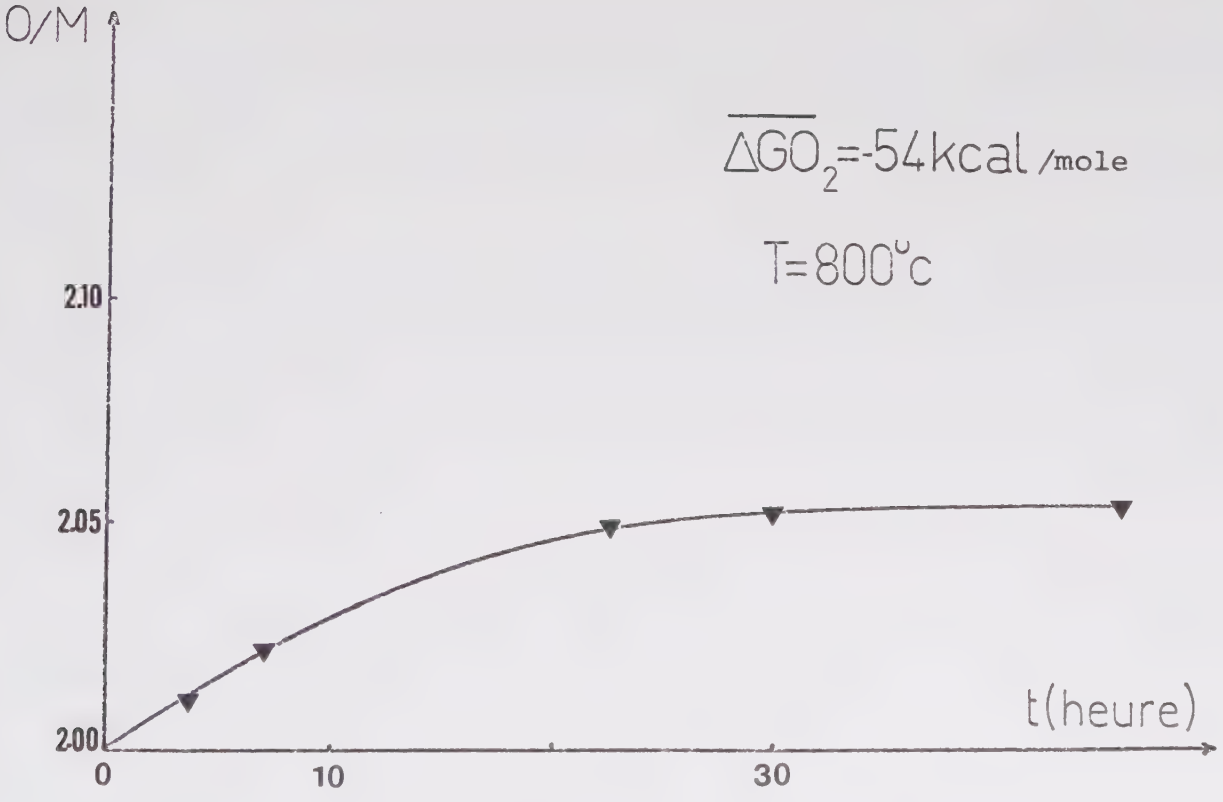
FIGURE 38

dispositif d'oxydo-réduction des échantillons sous $CO\text{-}CO_2$

$\overline{\Delta GO_2}$ de l'équilibre $CO\text{-}CO_2$ en fonction de la température et du rapport CO/CO_2

FIGURE 39





cinétique de mise à l'équilibre d'un oxyde $U_{0.7}Ce_{0.3}O_2$ sous $CO\text{-}CO_2$ FIGURE 40

IV.2. MESURE DU COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION DES CATIONS DANS L'OXYDE MIXTE $(UCe)O_2$.

Aucune valeur du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ (UO_2/CeO_2) des cations U et Ce dans l'oxyde mixte $(UCe)O_2$ n'existe actuellement, à notre connaissance, dans la littérature. Nous avons été amenés à mesurer la valeur de ce coefficient en fonction des différents paramètres dont il dépend, car sa détermination est indispensable pour interpréter les profils de redistribution observés dans nos expériences sous gradient thermique et tirer des conclusions sur le mécanisme provoquant cette migration.

IV.2.1. Expériences de diffusion en géométrie uni-directionnelle.

¥ Préparation des couples de diffusion.

La diffusion dans $(UCe)O_2$ est étudiée à partir de couples UO_2/CeO_2 dont on suit l'interdiffusion au cours du traitement thermique.

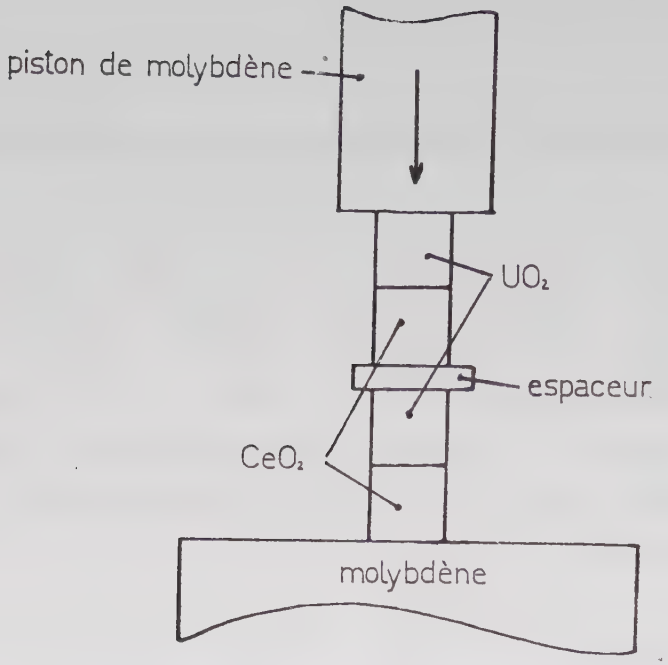
Ces couples peuvent être soit UO_2/CeO_2 ou plus généralement $(U_{1-y}Ce_y)O_2/(U_{1-y'}Ce_{y'})O_2$. Ils sont élaborés à partir de pastilles cylindriques d'oxyde fritté, de forte densité, collées entre elles sous pression à 1500°C pendant plusieurs heures.

Dans la pratique, deux couples sont fabriqués simultanément, ce qui donne deux interfaces de diffusion exploitables (fig.41). L'une des interfaces sert de témoin pour mesurer le profil de diffusion initial, résultant du recuit de collage, l'autre interface est utilisée pour l'expérience de diffusion proprement dite.

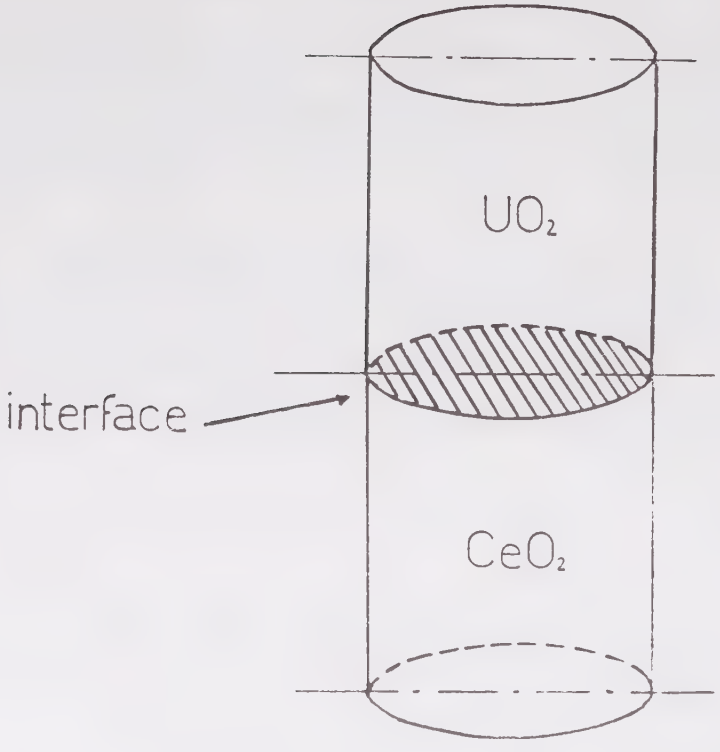
¥ Recuit de diffusion.

Les couples ainsi obtenus sont traités dans un four à résistor de tungstène fonctionnant sous vide secondaire (10^{-6} Torr).

Cette installation permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1850°C. Les durées de recuits ont varié entre quelques heures et quelques centaines d'heures.



collage des échantillons



couple de diffusion

FIGURE 41

La température est mesurée à l'aide de deux thermocouples disposés à proximité de l'échantillon : un thermocouple W-Re 5 % / W-Re 26 % et un thermocouple Pt-Rh 6 % / Pt-Rh 30 %, gainé.

Ces différentes mesures ont toujours été concordantes. Elles ont de plus été confrontées avec celle d'un pyromètre optique.

Pour éviter l'évaporation excessive des échantillons durant le traitement thermique sous vide, ceux-ci sont placés dans une gaine de molybdène fermée par un bouchon mais non soudée.

Il a paru important de connaître la pression partielle d'oxygène régnant dans l'enceinte du four pendant le recuit. En effet, il a déjà été observé par différents auteurs une influence du $\overline{\Delta G}_{O_2}$ des oxydes constituant le couple de diffusion sur la valeur du coefficient de diffusion mesuré.

Pour mesurer cette pression d'oxygène, nous avons placé à côté du couple de diffusion un échantillon témoin d'$(UCe)O_2$ ($Ce/U+Ce_{molaire}$ = 30 %). Pendant le traitement thermique, ce témoin, ainsi que le couple de diffusion se mettent à l'équilibre avec la pression partielle d'oxygène régnant dans le four. Après arrêt du four et "trempe" des échantillons, il est possible de mesurer la stoechiométrie du témoin d'$(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$. Connaissant la courbe d'étalonnage $\overline{\Delta G}_{O_2}$ = RT Log P_{O_2} = f(O/M, T) pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ nous en déduisons à la température du recuit la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte du four.

Les mesures de $\overline{\Delta G}_{O_2}$ ainsi effectuées à différentes températures indiquent que la pression partielle d'oxygène existant correspond à un équilibre CO/CO_2 (fig.42), le carbone provenant de l'huile des pompes primaire et secondaire.

On peut remarquer que le $\overline{\Delta G}_{O_2}$ varie relativement faiblement avec la température dans la gamme de température que nous avons investiguée (1400°C - 1850°C). Ce $\overline{\Delta G}_{O_2}$ correspond, au point de vue stoechiométrie, à un $UO_{2.00}$ et à CeO_2 largement sous-stoechiométrique (fig.43).

Le $\overline{\Delta G}_{O_2}$ étant constant pour l'ensemble du couple de diffusion (car imposé de l'extérieur par l'atmosphère du four) il existe donc un gradient de O/M le long de l'interface de diffusion, en fonction de la teneur locale en Cérium. De plus, et du fait même du processus de diffusion, ce O/M varie en fonction du temps.

variation du $\overline{\Delta GO_2}$ dans le four en fonction de la température

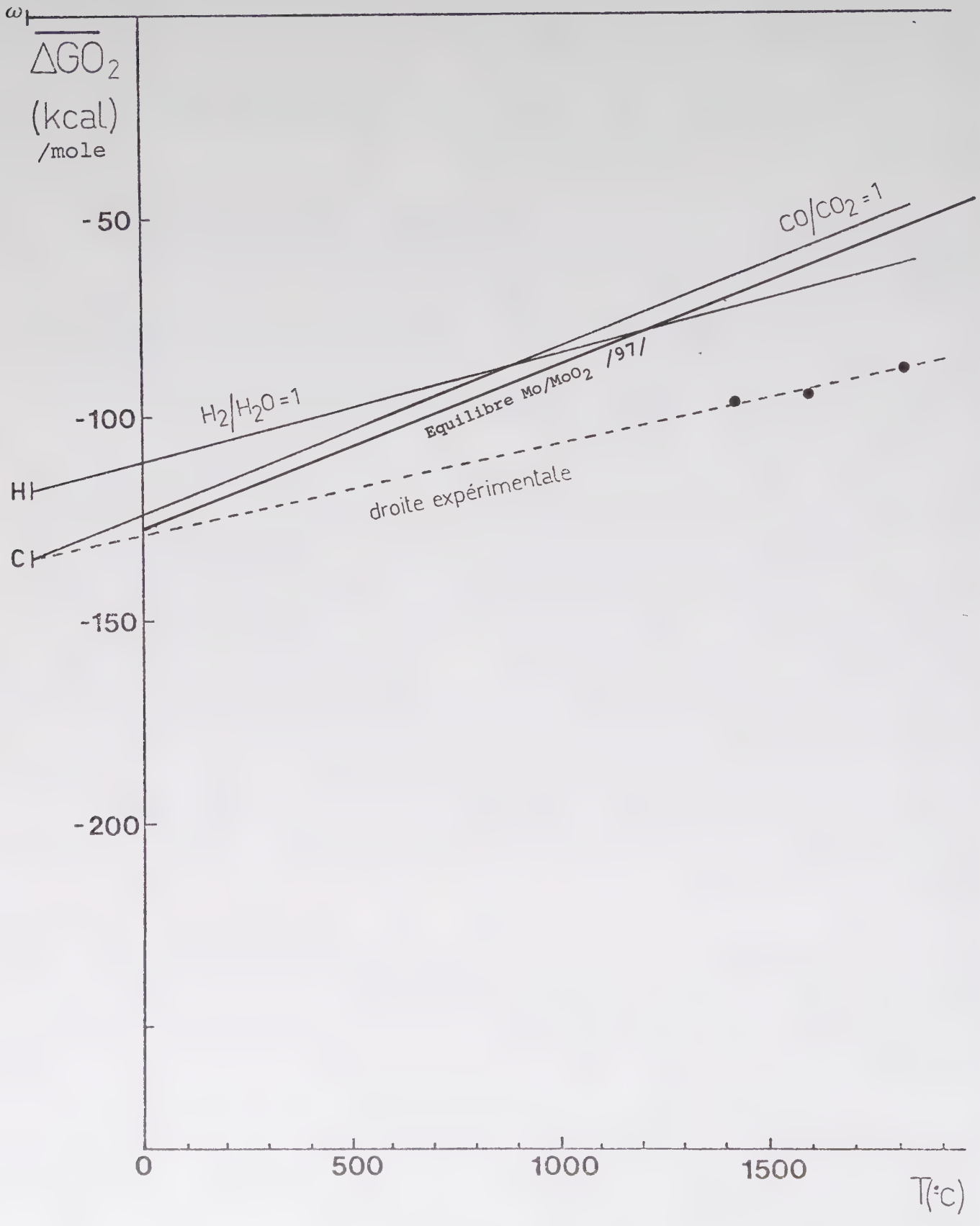
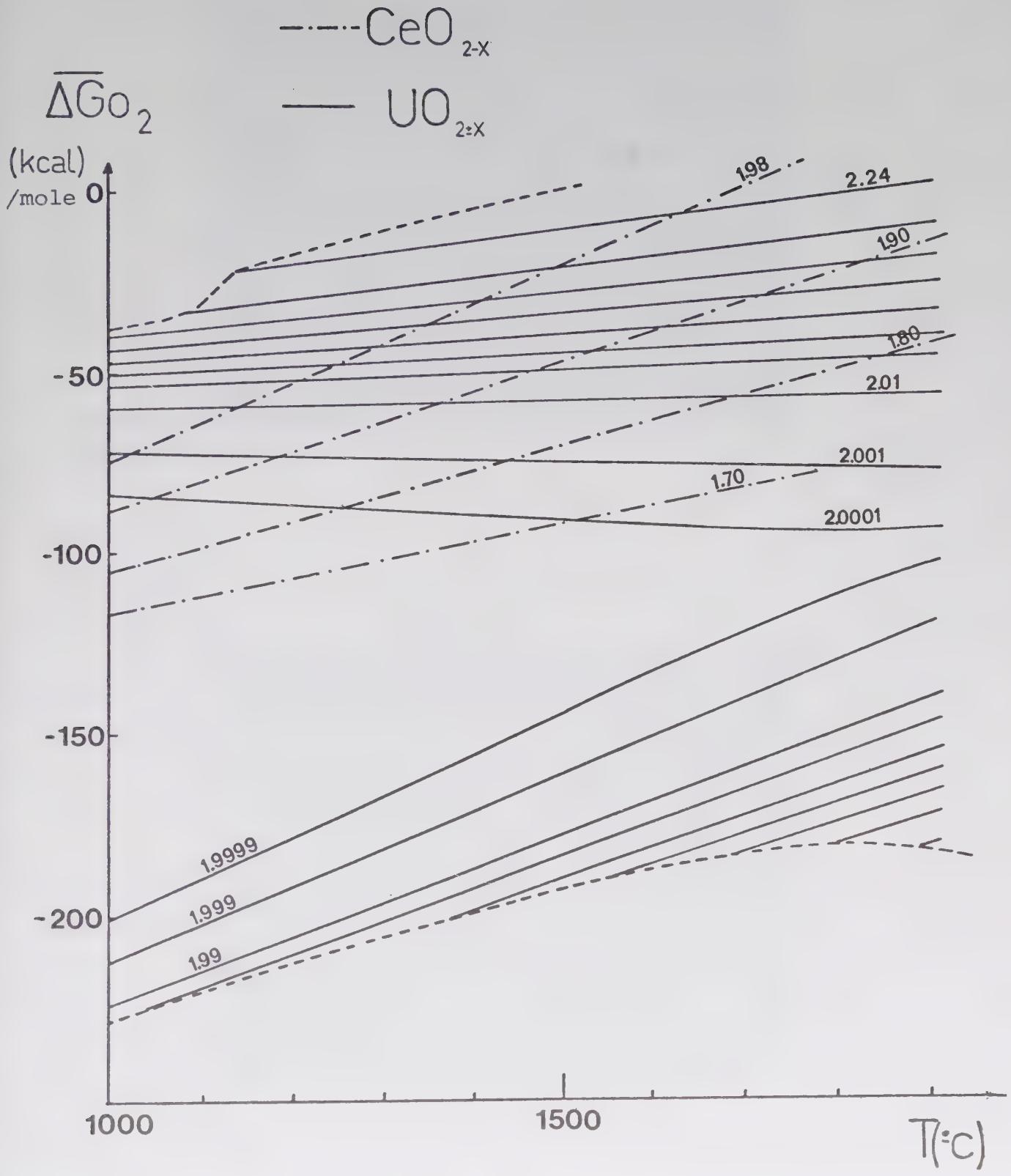


FIGURE 42



courbes $\overline{\Delta GO}_2 = f(T)$ de $UO_{2\pm X}$ et CeO_{2-X} pour différents rapports O/M

FIGURE 43

¥ Examen des couples de diffusion.

Les échantillons ayant subi un recuit de diffusion sont enrobés et polis. Ceci permet une observation micrographique de la zone de diffusion (voir photos, fig. n° 44).

Les profils de concentration en U et Ce de part et d'autre de l'interface de diffusion sont déterminés par spectrométrie χ (microsonde électronique de Castaing) (cf. chapitre II-5).

En utilisant le formalisme des équations phénoménologiques, développé au chapitre III-1, le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ s'exprime de la manière suivante :

$$\tilde{D} = N_B \bar{D}_A + N_A \bar{D}_B$$

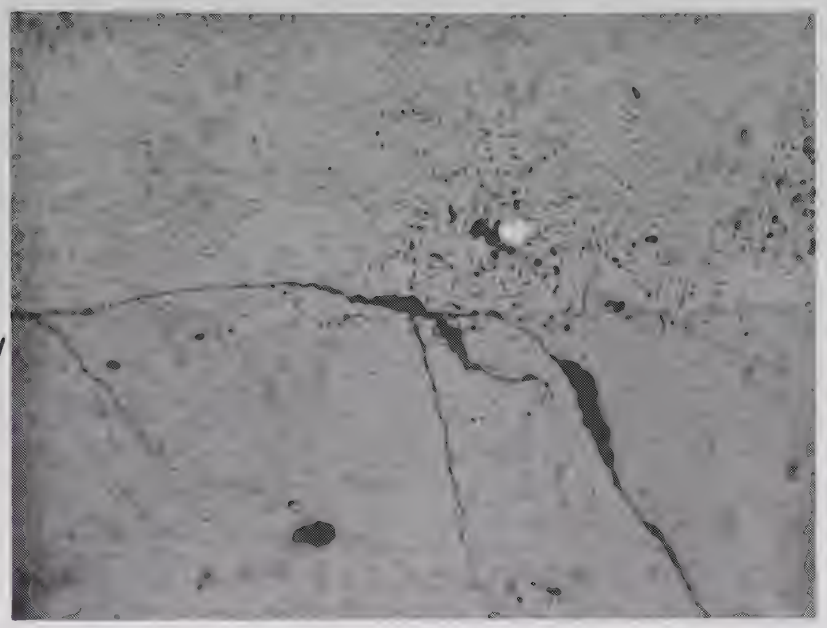
On a vu (chapitre III-1) que ce coefficient, outre sa dépendance en fonction de la température et de la concentration en cations, dépend également de l'environnement local en oxygène. Le paramètre décrivant cette dépendance vis-à-vis de l'oxygène peut-être indifféremment l'écart à la stoechiométrie x local ou la pression partielle d'oxygène. En effet, si $\tilde{D} = \tilde{D}(T, C, x)$, sachant qu'il existe une relation univoque $x = x(T, C, p_{O_2})$, on en déduit que :

$$\tilde{D} = \tilde{D}(T, C, p_{O_2})$$

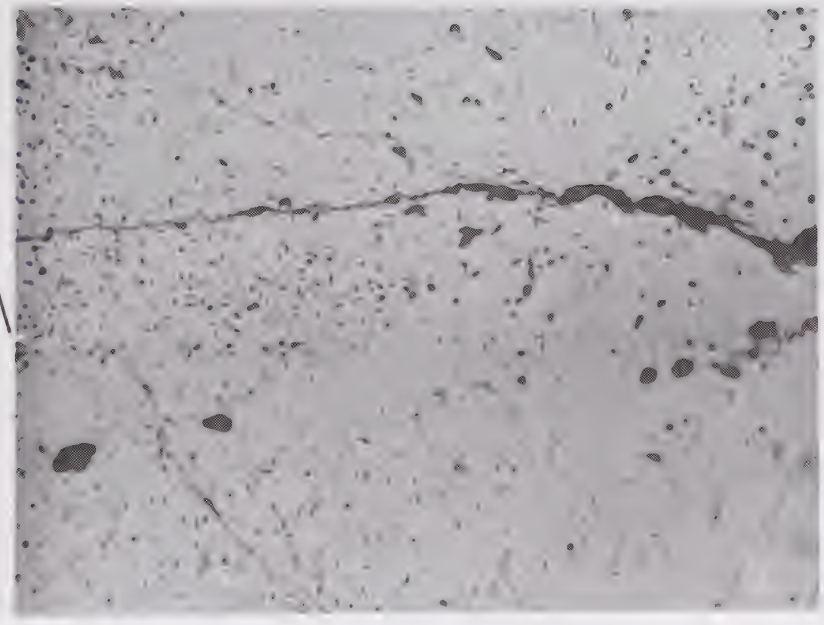
La variable P_{O_2} est plus intéressante car elle est relativement facile à imposer expérimentalement, ce qui n'est pas le cas pour l'écart à la stoechiométrie en raison du gradient de concentration en cations.

Ainsi, le coefficient $\tilde{D}$ dépendant de plusieurs variables, les variations avec l'une des variables prise isolément n'auront de signification que si l'on précise bien quelles sont celles qui sont constantes . Par exemple : $(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial T})_{x,C}$ n'est pas égal à $(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial T})_{P_{O_2},C}$ ce qui donne lieu à des diagrammes d'ARRHENIUS différents suivant le mode de description choisi.

Nous avons expliqué qu'à chaque collage sous pression, nous obtenons deux couples de diffusion, dont l'un sert de témoin de profil initial.



interface



aspect micrographique de l'interface de diffusion

FIGURE 44

Nous sommes donc amenés à exploiter deux sortes de courbes concentration - pénétration :

. avec les échantillons témoins, nous pouvons déjà déterminer un coefficient d'interdiffusion à la température du collage. On considère alors que la diffusion débute dès les premiers instants de l'expérience du collage - approximation d'autant plus précise que le temps d'expérience est plus long. On pose alors comme conditions initiales un profil en "*marche d'escalier*" et le coefficient $\tilde{D}_{UO_2/CeO_2}$ est déterminé par la méthode de MATANO (Annexe 4).

. avec les échantillons ayant subi un recuit de diffusion, le profil initial n'est plus une "*marche d'escalier*". La méthode de MATANO ne s'applique donc plus. Nous avons mis au point une méthode dérivée de la méthode de MATANO, qui tient compte de la diffusion initiale.

¥ Résolution des équations de la diffusion chimique pour un couple de diffusion AB dans le cas d'une diffusion initiale non négligeable. (Programme MATANO 2 - Voir annexe 5)

On cherche à calculer le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_{AB}$ dans le cas où le profil initial ne peut être considéré comme une "*marche*" (ce qui est la condition initiale de la méthode MATANO classique).

Supposons que le collage du couple AB ait été fait pendant une durée t_1 à une température T_1 et à un $\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta G}_1$. Soit $C(x,t_1) = C_1(x)$.

Le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_{AB}$ est une fonction de C, T et $\overline{\Delta G}_{O_2}$.

On aura donc à $t = t_1$ la relation suivante :

$$\int_0^{C_1} x \, dC_1 = - 2 \, t_1 \, \tilde{D}_{AB} \, (C_1, T_1, \overline{\Delta G}_1) \, \left(\frac{dC_1}{dx}\right)_{C_1} \quad (1) \text{ (voir annexe 5)}$$

l'origine des axes étant l'interface de MATANO définie par $\int_0^{C\,max} x \, dC_1 = 0$

soit τ, T_2 et $\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta G}_2$ les paramètres de recuit de diffusion (durée τ , température = T_2, $\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta G}_2$).

Le profil $C_1(x)$ obtenu au bout d'un temps t_1 (avec T_1 et $\overline{\Delta G}_1$) est équivalent à celui qui serait obtenu avec T_2 et $\overline{\Delta G}_2$ au bout d'un temps différent, noté t'_1.

En effet, on peut écrire quel que soit C_1 :

$$\int_0^{C_1} x\, dC_1 = -\, 2t'_1\, \tilde{D}_{AB}\,(C_1, T_2, \overline{\Delta G}_2)\ \left(\frac{dC_1}{dx}\right)_{C_1} \qquad (2)$$

En faisant le rapport membre à membre des équations (1) et (2) il vient :

$$\frac{t'_1 . \tilde{D}_{AB}(C, T_2, \overline{\Delta G}_2)}{t_1 . \tilde{D}_{AB}\,(C, T_1, \overline{\Delta G}_1)} = 1$$

d'où

$$t'_1 = t_1 . \frac{\tilde{D}_{AB}\,(C, T_1, \overline{\Delta G}_1)}{\tilde{D}_{AB}\,(C, T_2, \overline{\Delta G}_2)}$$

on voit que cette équivalence n'est vraie de façon rigoureuse que si le rapport $\frac{\tilde{D}_{AB}\,(C, T_1, \overline{\Delta G}_1)}{\tilde{D}_{AB}\,(C, T_2, \overline{\Delta G}_2)}$ est indépendant de la concentration C, c'est-à-dire si $\tilde{D}_{AB}$ peut se mettre sous la forme $f(c).\tilde{D}'(T, \overline{\Delta G})$

Or nous avons constaté que le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ dépend très peu de la concentration, donc cette équivalence est pleinement justifiée.

A priori, le "*temps équivalent*" t'_1 est inconnu. On peut cependant écrire d'après (2) :

$$t'_1 = -\frac{\int_0^{C_1} x\, dC_1}{2\, \tilde{D}_{AB}\,(C_1, T_2, \overline{\Delta G}_2)\left(\frac{dC_1}{dx}\right)_{C_1}} \quad \text{quel que soit } C_1 \qquad (2 \text{ bis})$$

dans ces conditions, le profil $C_2(x) = C(x, t_2)$ obtenu après recuit de diffusion d'une durée τ est tel que :

$$(3) \int_0^{C_2} x\, dC_2 = -\, 2\,(t'_1 + \tau)\, \tilde{D}_{AB}\,(C_2, T_2, \overline{\Delta G}_2)\ \left(\frac{dC_2}{dx}\right)_{C_2} \text{ quel que soit } C_2$$

avec la condition de MATANO $\int_0^{Cmax} x\, dC_2 = 0$

en remplaçant dans (3) t'_1 par sa valeur trouvée en (2 bis), il vient :

$$(4)\int_0^{C_2} x dC_2 = \frac{\int_0^{C_1} x dC_1}{\left(\frac{dC_1}{dx}\right)_{C_1}} \cdot \left(\frac{dC_2}{dx}\right)_{C_2} \cdot \frac{\tilde{D}_{AB}(C_2, T_2, \overline{\Delta G}_2)}{\tilde{D}_{AB}(C_1, T_2, \overline{\Delta G}_2)} - 2\tau \tilde{D}_{AB}(C_2, T_2, \overline{\Delta G}_2)\left(\frac{dC_2}{dx}\right)_{C_2}$$

si l'on se place sur les deux profils en $C_1 = C_2 = C$

(4) se simplifie et permet de calculer le coefficient de diffusion cherché. On a alors :

$$\int_0^{C} x dC_2 = \frac{\int_0^{C} x dC_1}{\left(\frac{dC_1}{dx}\right)_C} \cdot \left(\frac{dC_2}{dx}\right)_C - 2\,\tau\, \tilde{D}_{AB}(C_2, T_2, \overline{\Delta G}_2)\left(\frac{dC_2}{dx}\right)_C$$

d'où la formule finale :

$$\tilde{D}_{AB}(C) = \frac{1}{2\tau\left(\frac{dC_2}{dx}\right)_C} \int_0^{C} x dC_1 \cdot \frac{\left(\frac{dC_2}{dx}\right)_C}{\left(\frac{dC_1}{dx}\right)_C} - \int_0^{C} x dC_2$$

formule analogue à celle de la méthode classique de MATANO mais faisant intervenir le profil initial.

IV.2.2. Interdiffusion UO_2/CeO_2 en géométrie sphérique.

¥ Préparation des échantillons.

Le couple de diffusion est constitué ici de billes d'UO_2 frittées, de diamètre Ø = 1 mm, pressées dans de la poudre d'oxyde mixte $(UCe)O_2$. A la suite de ce pastillage sous presse, l'ensemble est recuit à 1400°C pendant 48 heures, ce qui permet le collage des deux matériaux à leur interface (fig. 45 et 46).

¥ Recuit de diffusion.

Les couples ainsi élaborés subissent leur traitement thermique de diffusion dans un four Haute-Fréquence (générateur apériodique CELES type GHF 50 - Fréquence comprise entre 100 et 500 kilohertz) sous balayage de gaz à pression partielle d'oxygène contrôlée. Ce type de four a une puissance suffisante pour permettre d'atteindre 3000°C. De plus, son inertie thermique est très faible, ce qui nous affranchit des corrections de montée en température. La température est

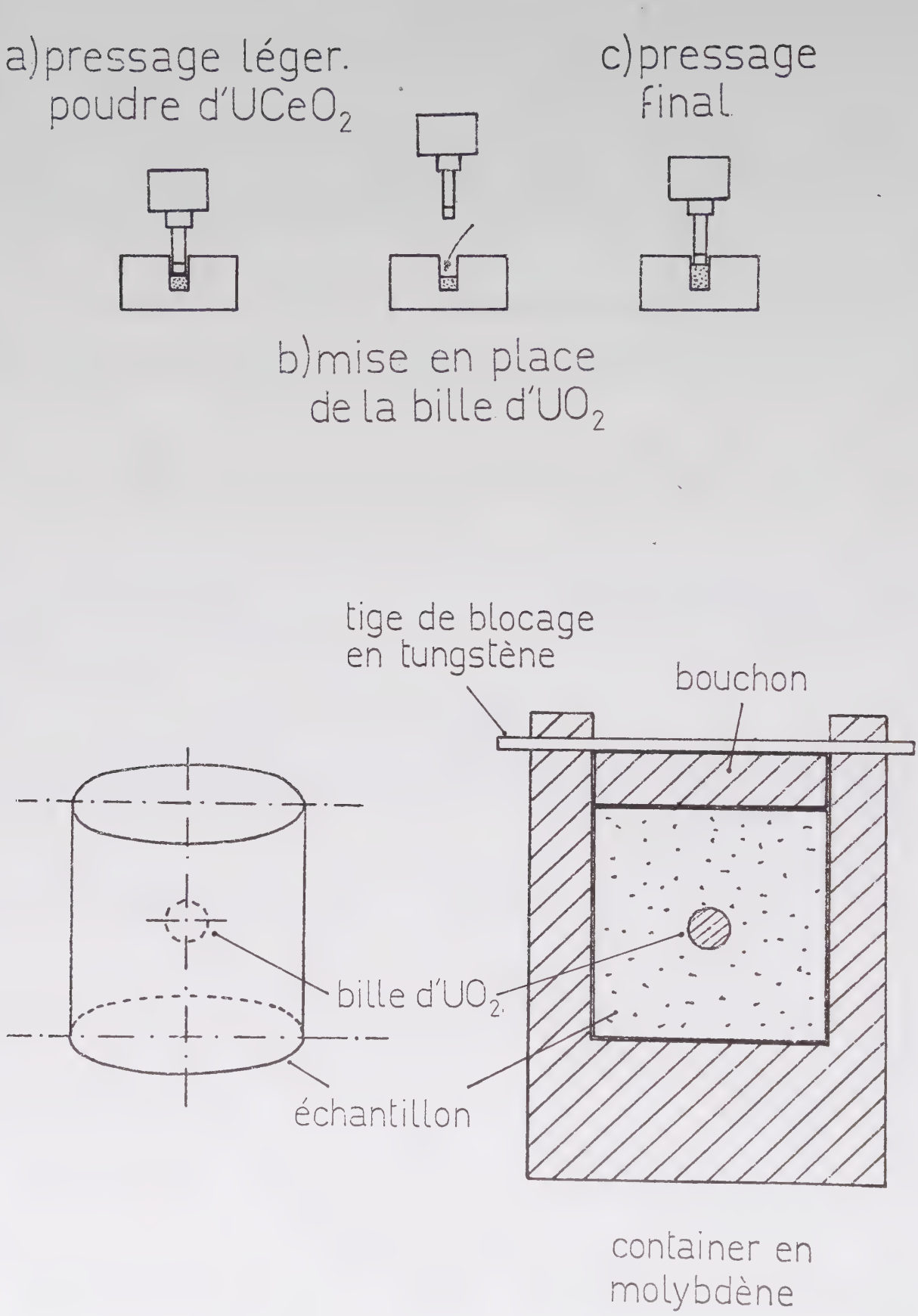
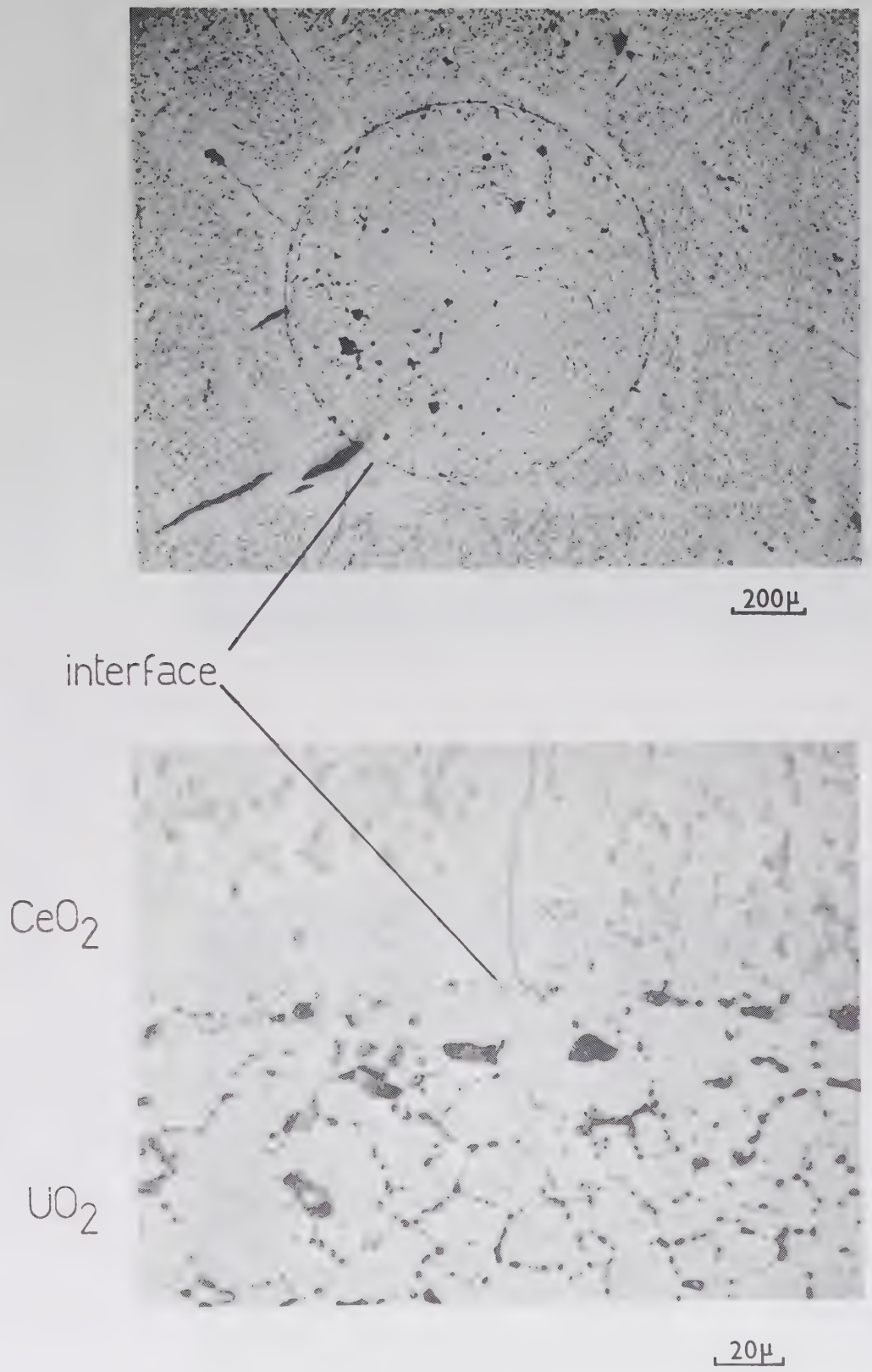
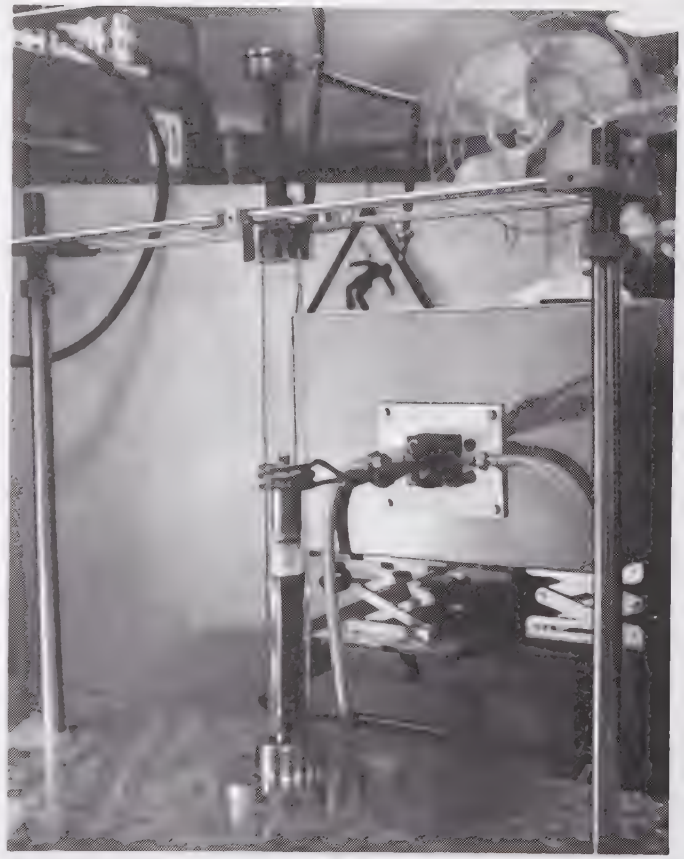

a) pressage léger. poudre d'$UCeO_2$
c) pressage final
b) mise en place de la bille d'UO_2
tige de blocage en tungstène
bouchon
bille d'UO_2
échantillon
container en molybdène

FIGURE 45



aspect micrographique de l'interface de diffusion

FIGURE 46



four de traitement Haute Fréquence

FIGURE 47

mesurée par visée pyrométrique. Les échantillons sont gainés dans des containers de molybdène, pouvant le cas échéant, être soudés. Cette gaîne permet de réduire l'évaporation des échantillons pendant le traitement mais surtout, constitue l'élément chauffant du four H.F., le couplage se faisant directement sur les parois du container (fig.47).

Après le recuit de diffusion, les profils de concentrations sont déterminés de la même manière que précédemment.

¥ Détermination du coefficient d'interdiffusion en géométrie sphérique.

. Méthode de résolution.

On utilise la méthode de GRUBE.

Cette méthode permet de calculer le coefficient de diffusion à partir d'une courbe expérimentale C(r). Elle consiste à résoudre la seconde équation de FICK en négligeant les variations de D avec la concentration. On trouve (cf. détails de calcul) une expression de la forme :

$$c(r,t) = CO + \left(\frac{C1 - CO}{2}\right)\left[\operatorname{erf}\left(\frac{r+R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] - \left(\frac{C1-CO}{r}\right)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\left(\exp - \left(\frac{r-R}{4\,Dt}\right)^2 - \exp - \left(\frac{r+R}{4\,Dt}\right)^2\right)$$

où R : rayon de la bille d'UO_2
r : rayon vecteur
D : coefficient de diffusion
t : durée du recuit de diffusion
C1 : concentration du corps à l'intérieur de la bille en t = 0
CO : concentration du corps à l'extérieur de la bille en t = 0

On utilise alors la courbe expérimentale C(r) pour déterminer pour chaque valeur de c la valeur de D correspondante (cf. programme de calcul de D).

Cette méthode n'est pas rigoureuse mais on verra qu'elle est tout à fait justifiée puisque D varie très peu avec C.

. Détails de calcul

La seconde équation de FICK s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \operatorname{div} J$$

En sphérique, la diffusion étant isotrope on peut écrire :

$$J(r) = -D \frac{\partial c}{\partial r}$$

d'où :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}\left(D \frac{\partial c}{\partial r}\right)$$

$$\text{(I)} \qquad \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)}$$

Les conditions initiales du problème sont :

$(t = 0)$ $\quad r > R \quad c = C_0 \quad R =$ rayon de la bille

$\quad r \leqslant R \quad c = C_I$

conditions aux limites :

$$r \to \infty \quad c \to C_0$$

Si on effectue le changement de variable :

$$u = (c - C_0)\, r$$

l'équation (I) devient :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}$$

Les conditions aux limites deviennent :

$$r = 0 \quad u = 0$$

$$r \to \infty \quad u \to 0$$

conditions initiales :

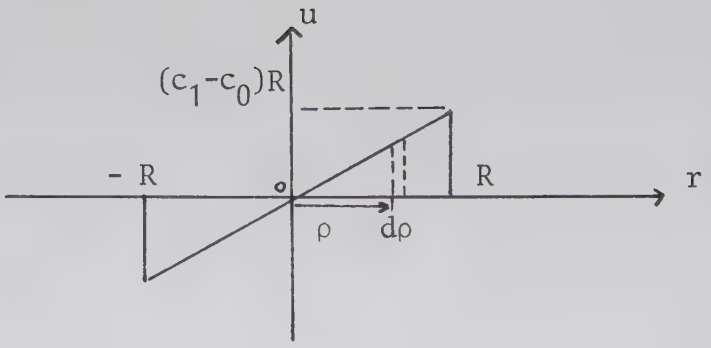
$(t = 0)$ $\quad r \leqslant R \quad u = (C_I - C_0)\, r$

$\quad r > R \quad u = 0$

On est donc amené à résoudre :

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}}$$

avec le profil initial suivant :



On va utiliser le principe de superposition en considérant des tranches minces dont la solution à ce type d'équation est connue :

$$c\ (r,t) = \frac{d\rho\ (C_1 - C_0)\rho}{2\ \sqrt{\pi\ Dt}}\ \exp\ -\frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt}$$

on trouve alors :

$$u\ (r,t) = \int_{-R}^{R} \frac{\rho(C_1 - C_0)}{2\ \sqrt{\pi\ Dt}}\ \exp\ -\frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt}\ d\rho$$

$$u(r,t) = \frac{(C_1 - C_0)}{2\sqrt{\pi\ Dt}}\left[-\int_{-R}^{R}(r-\rho)\exp -\frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt}\ d\rho + \int_{-R}^{R} r \exp -\frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt}\ d\rho\right]$$

$$u(r,t) = \frac{(C_1 - C_0)}{2\sqrt{\pi\ Dt}}\left[-\ 4\ Dt\left[\frac{1}{2}\exp -\frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt}\right]_{-R}^{R} + r\int_{-R}^{R}\exp -\frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt}\ d\rho\right]$$

pour le calcul du deuxième terme on peut poser :

$$v^2 = \frac{(r-\rho)^2}{4\ Dt} \qquad dv = \frac{d\rho}{\sqrt{4\ Dt}}$$

d'où :

$$\int_{-R}^{R} \exp - \frac{(r-\rho)^2}{4\,Dt}\, d\rho = -\sqrt{4\,Dt} \int_{\frac{r+R}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{r-R}{2\,Dt}} \exp - v^2\, dv$$

$$= -\sqrt{Dt\,\pi}\left[\operatorname{erf}\left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{r+R}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

ce qui donne :

$$u(r,t) = (C_1 - C_0)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\left[\exp - \left(\frac{r+R}{4\,Dt}\right)^2 - \exp - \left(\frac{r-R}{4\,Dt}\right)^2\right] - \left(\frac{C_1 - C_0}{2}\right) r \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{r+R}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

on peut donc en déduire la concentration :

$$c = C_0 + \frac{u}{r}$$

d'où :

$$c(r,t) = \left(\frac{C_1 - C_0}{r}\right)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\left[\left(\exp - \left(\frac{r+R}{4\,Dt}\right)^2 - \exp - \left(\frac{r-R}{4\,Dt}\right)^2\right] + \left(\frac{C_1 - C_0}{2}\right) \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{r+R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] + C_0$$

Comportement aux limites de cette expression :

$$\text{si } r \to \infty \quad c \to C_0$$

$$r \to 0$$

$$\exp - \left(\frac{r-R}{4\,Dt}\right)^2 \simeq \left(1 + \frac{rR}{2Dt}\right) \exp - \frac{R^2}{4Dt}$$

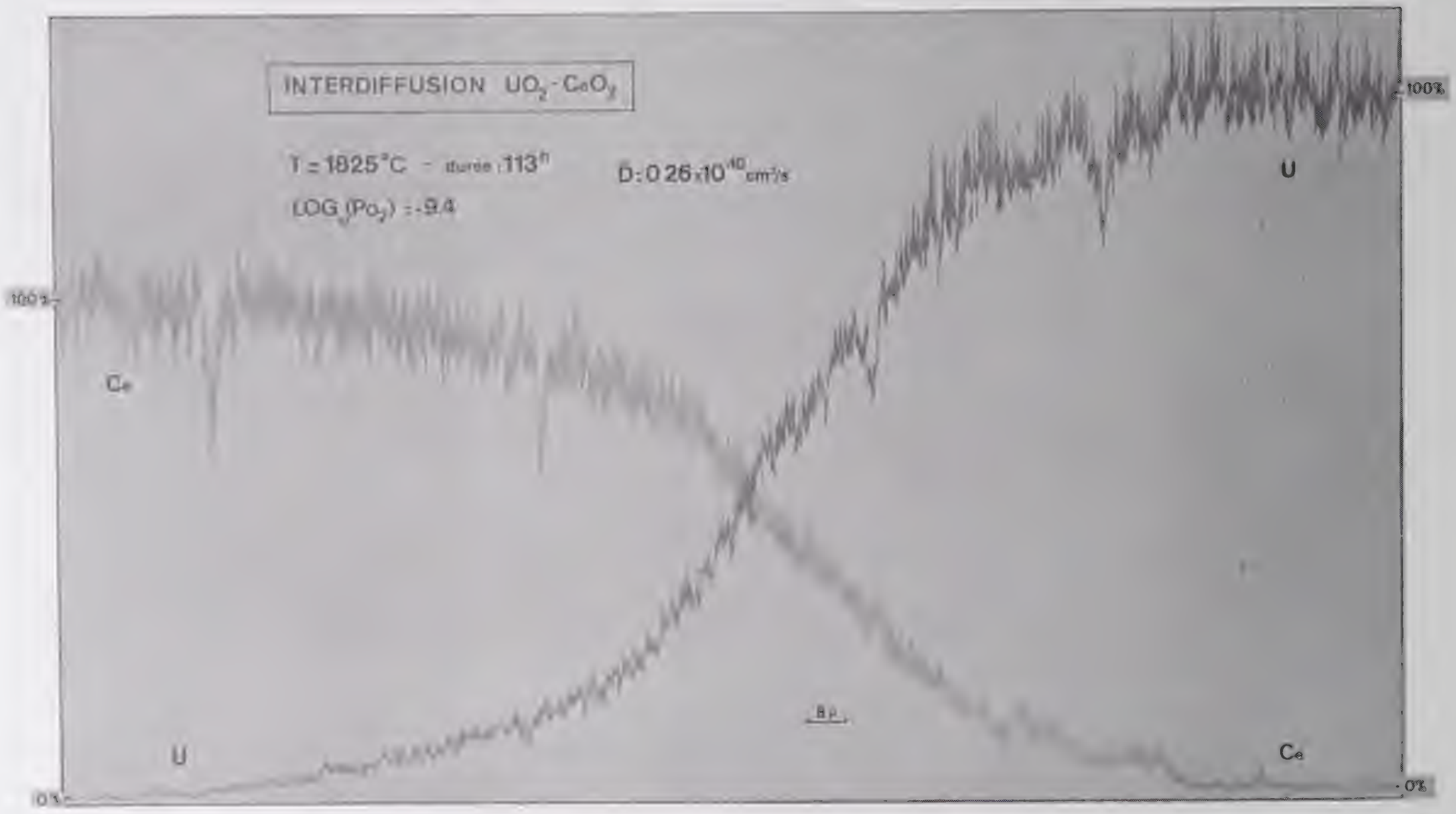

INTERDIFFUSION UO_2 - Ce_xO_y
T = 1825°C - durée : 113h
D : 0,26 x 10^{-10} cm^2/s
$LOG_{10}(Po_2)$: -9,4
100 %
0 %
Ce
U
U
Ce
100%
0%
8 µ

FIGURE 48

et

$$\exp - \left(\frac{r + R}{4\ Dt}\right)^2 \simeq \left(1 - \frac{r\ R}{2\ Dt}\right) \exp - \frac{R^2}{4\ Dt}$$

d'où

$$C \to C_0 + (C_1 - C_0)\ \mathrm{erf}\ \left(\frac{R}{2\sqrt{Dt}}\right) - (C_1 - C_0)\ \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\ \exp - \frac{R^2}{4\ Dt}$$

$$C \to C_0 + (C_1 - C_0)\ \left[\mathrm{erf}\ \left(\frac{R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\ \exp - \frac{R^2}{4\ Dt}\right]$$

Programme de calcul de D (voir annexe 5)

On a vu comment obtenir la courbe expérimentale c(r,t). Connaissant donc un profil $c(r,t_I)$ t_I fixé on cherche alors à déterminer D.

Pour cette détermination, on va rechercher par une méthode de balayage le zéro de f(D) avec :

$$f(D) = C(r,t) - C_0 - \left(\frac{C_1 - C_0}{2}\right)\left[\mathrm{erf}\ \left(\frac{r + R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \mathrm{erf}\ \left(\frac{r - R}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

$$+ \left(\frac{C_1 - C_0}{r}\right)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\left[\exp - \left(\frac{r - R}{4\ Dt}\right)^2 - \exp - \left(\frac{r + R}{4\ Dt}\right)^2\right]$$

On va donc obtenir pour chaque valeur de r, donc de C, la valeur de D correspondante.

IV.2.3. Résultats expérimentaux.

Nous avons mesuré la valeur du coefficient de diffusion $\tilde{D}(UO_2/CeO_2)$ dans une gamme de température allant de 1430°C à 2430°C sous différentes pressions partielles d'oxygène ($-13.3 \leqslant \log_{10} PO_2 \leqslant -4.7$).

Trois exemples de variation de $\tilde{D}$ avec la concentration à pression et température constantes, sont reportés sur les figures suivantes (fig.49 à 51). On constate que ce dernier varie peu avec la concentra-

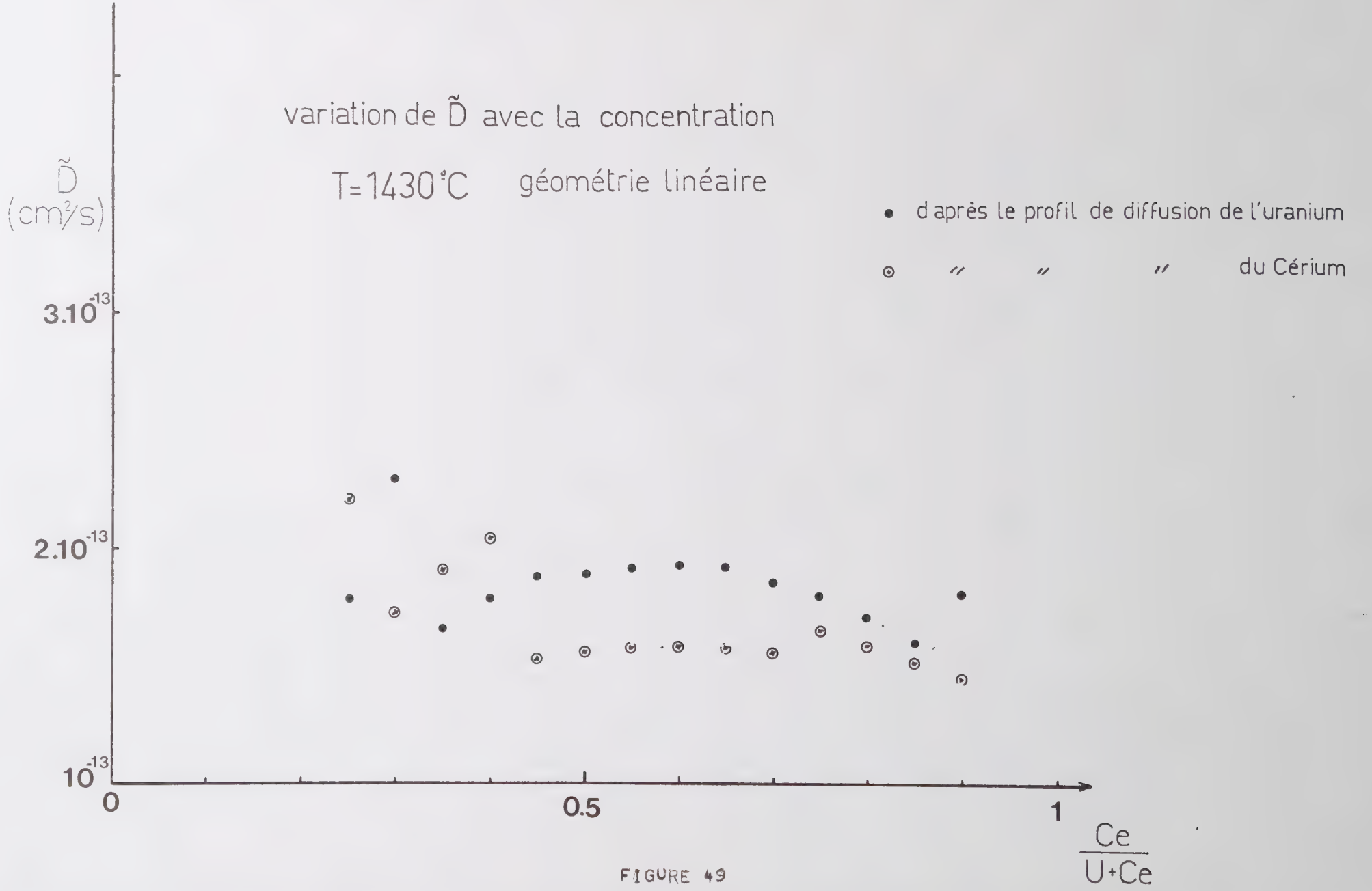

variation de $\tilde{D}$ avec la concentration
T=1430°C géométrie linéaire
$\tilde{D}$ (cm²/s)
d'après le profil de diffusion de l'uranium
" " " du Cérium
3.10^{-13}
2.10^{-13}
10^{-13}
0
0.5
1
$\frac{Ce}{U+Ce}$

FIGURE 49

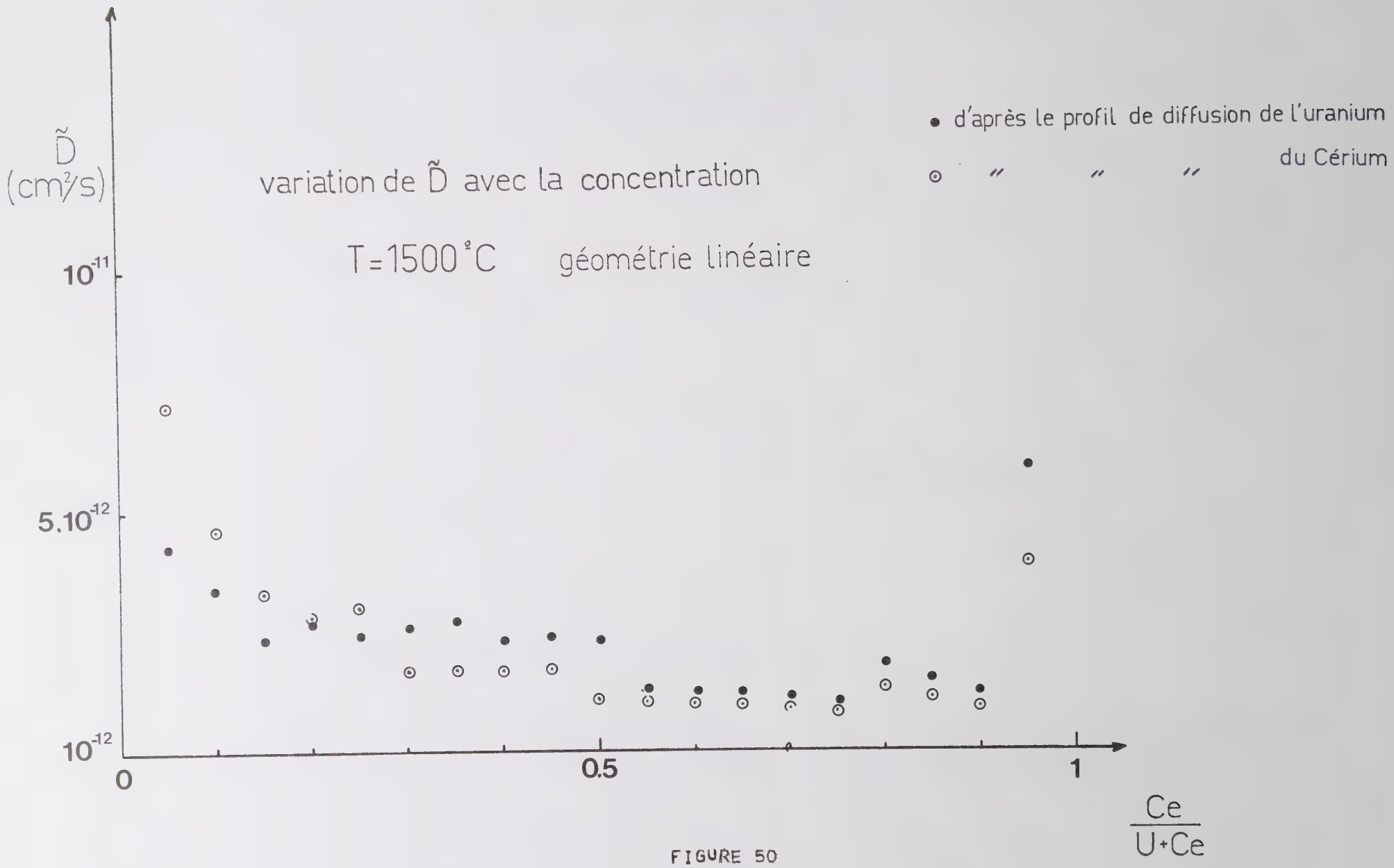

$\tilde{D}$ (cm²/s)
variation de $\tilde{D}$ avec la concentration
T = 1500 °C géométrie linéaire
• d'après le profil de diffusion de l'uranium
⊙ " " du Cérium
10^{-11}
5.10^{-12}
10^{-12}
0
0.5
1
$\frac{Ce}{U+Ce}$

FIGURE 50

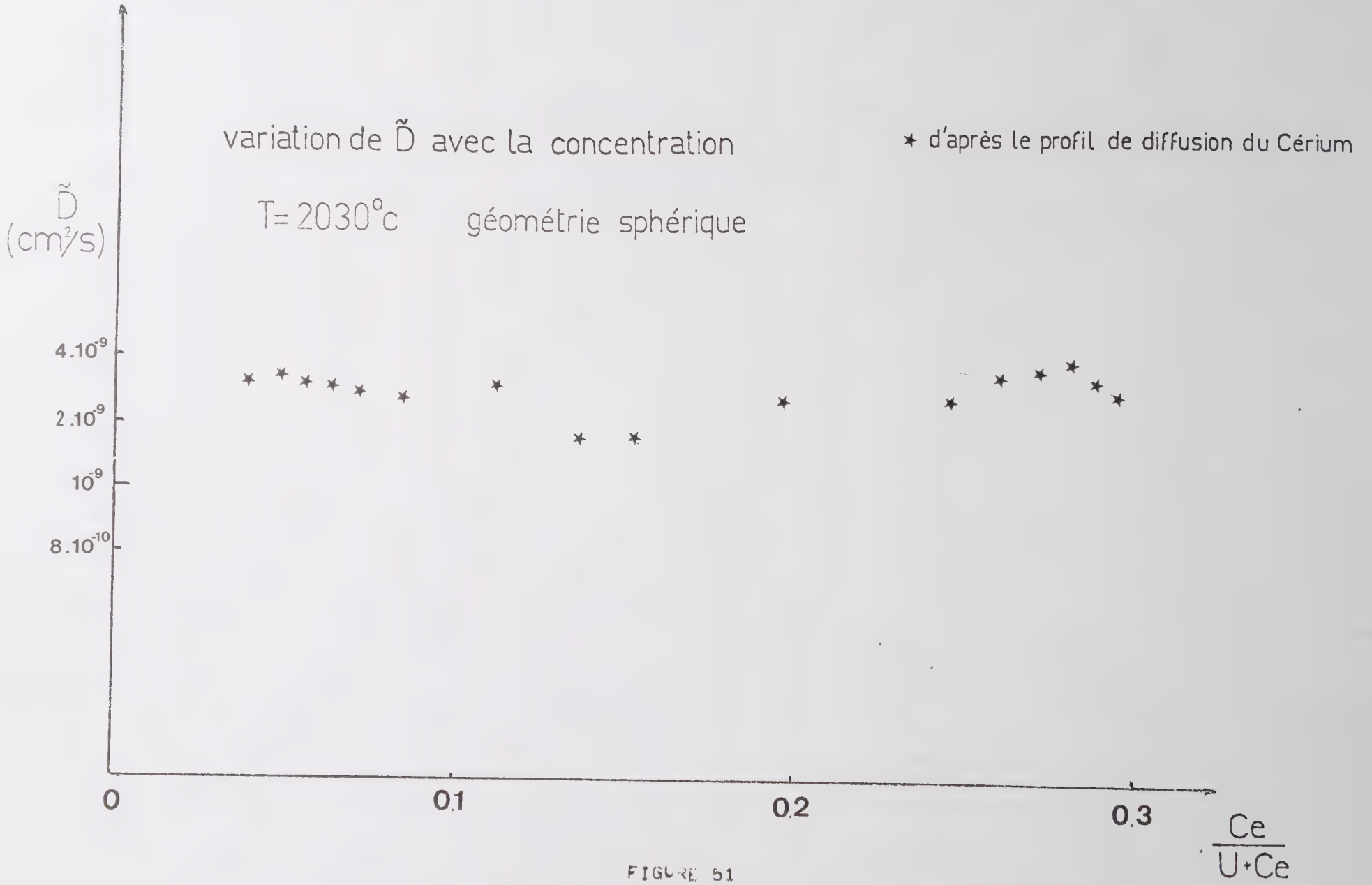

variation de $\tilde{D}$ avec la concentration
T= 2030°c géométrie sphérique
★ d'après le profil de diffusion du Cérium
$\tilde{D}$ (cm²/s)
4.10⁻⁹
2.10⁻⁹
10⁻⁹
8.10⁻¹⁰
0
0.1
0.2
0.3
$\frac{Ce}{U+Ce}$

FIGURE 51

.graphe d'Arrhénius.

COMPARAISON DE NOS VALEURS AVEC CELLES
OBTENUES DANS LA LITTERATURE POUR $UPuO_2$.

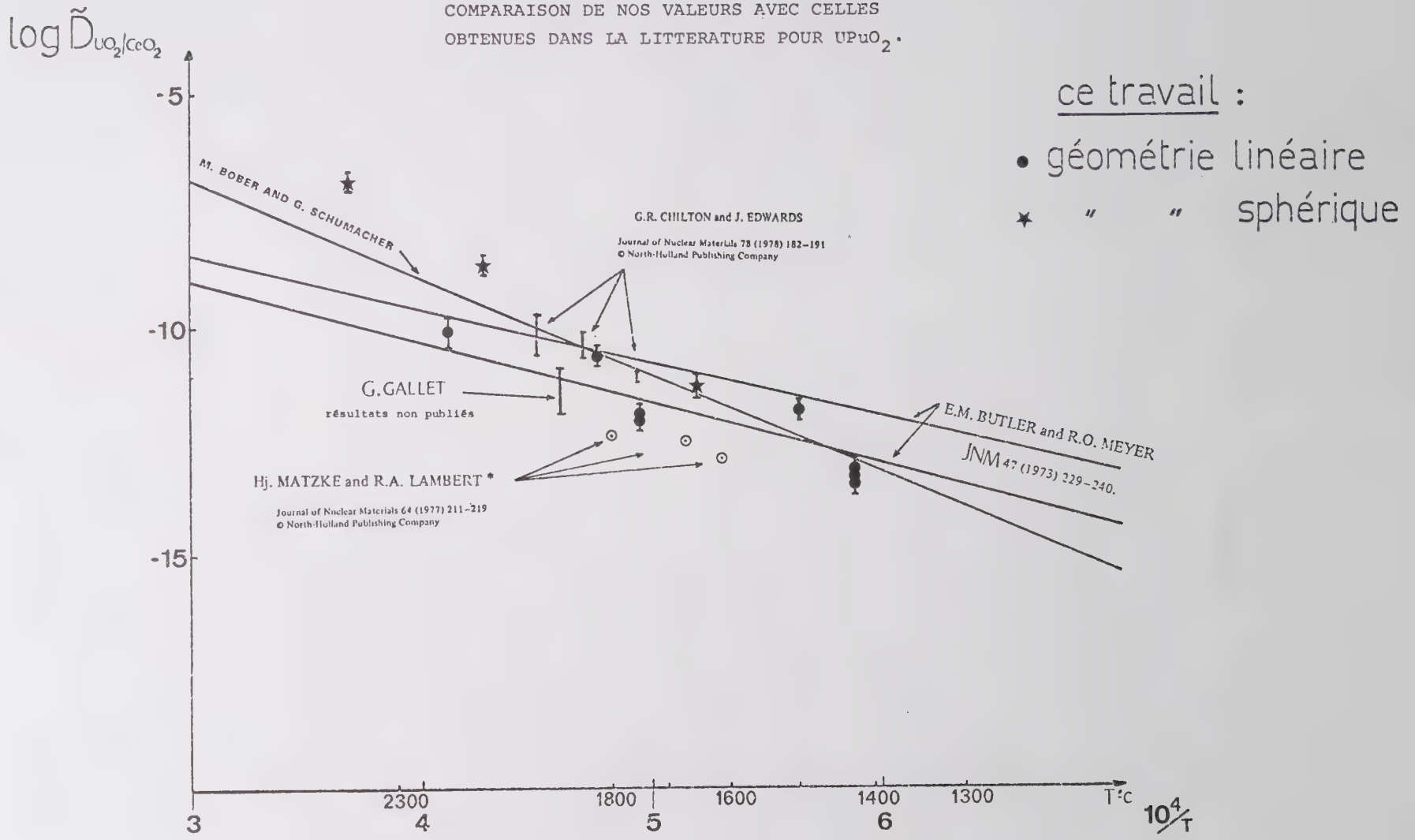


FIGURE 52

tion (variation de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur nos mesures). Ceci a déjà été observé sur $(UPu)O_2$ [61].

D'autre part nous avons porté nos valeurs sur le diagramme d'ARRHENIUS $\log_{10} \tilde{D} = f(\frac{1}{T})$, et comparé celles-ci aux valeurs existant dans la littérature pour $(UPu)O_2$ (fig.52) [21, 61, 87, 88, 89].

Les différentes expériences ont été récapitulées dans le tableau ci-dessous :

N° exp	T(°C)	$\text{Log}_{10}PO_2$	Type de Géométrie	Profil initial	$\tilde{D}(cm^2/s)$	Durée (h)
I	1430°C	- 12.6	Linéaire	non	$0.58\ 10^{-13}$	40.7
II	1430°C	- 12.6	"	oui	$0.77\ 10^{-13}$	259.6
III	1430°C	- 12.6	"	non	$0.29\ 10^{-13}$	259.6
IV	1500°C	- 12.0	"	non	$1.50\ 10^{-12}$	4.0
V	1755°C	- 9.8	"	oui	$0.75\ 10^{-12}$	18.2
VI	1750°C	?	"	oui	$1.29\ 10^{-12}$	37.0
VII	1825°C	- 9.4	"	non	$0.26\ 10^{-10}$	113.0
VIII	2160°C	- 10.4	"	non	$0.98\ 10^{-10}$	5.5
IX	1650°C	- 13.3	Shérique	non	$0.8\ 10^{-11}$	5.0
X	2030°C	- 6.3	"	non	$2.5\ 10^{-9}$	4.3
XI	2430°C	- 4.7	"	non	$1.5\ 10^{-7}$	4.5

TABLEAU 6

Faute de disposer de plusieurs expériences à différentes températures et à pression identique, les points portés sur le diagramme d'ARRHENIUS ne sont pas à pression constante et donc ne traduisent qu'en première approximation l'influence de la température, en négligeant le rôle de l'environnement en oxygène. Cependant, l'incertitude sur les mesures étant relativement grande, elle englobe certainement les variations dues à PO_2.

On observe que les valeurs obtenues pour $D(UO_2/CeO_2)$ sont du même ordre de grandeur que celles de $D(UO_2/PuO_2)$, ce qui constitue une analogie supplémentaire entre ces oxydes.

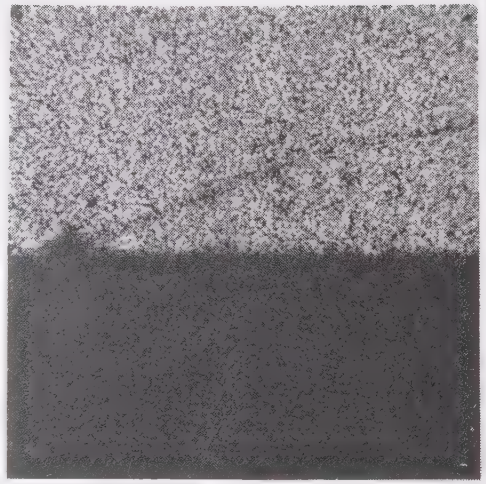
A "basse" température T < 2000°C, il n'a pas été noté de diffusion intergranulaire (fig.53). Par contre, pour les hautes températures, la contribution de la diffusion aux joints de grains a été observée de façon sensible ainsi que le montrent les images X (fig.54). Ceci explique que les points à haute température, sur le diagramme d'ARRHENIUS, aient tendance à être trop élevés. Les points en question (T = 2030°C et T = 2430°C) ont été obtenus en géométrie sphérique. Or la densité des billes d'UO_2 dont nous disposions s'est avérée relativement basse avec en particulier une forte porosité intergranulaire (fig.55). Ceci peut expliquer l'importance du phénomène de diffusion aux joints de grains observé pour ces deux expériences alors que ce phénomène n'a pas été observé pour l'expérience à T = 2160°C en géométrie plane, avec des échantillons de forte densité.

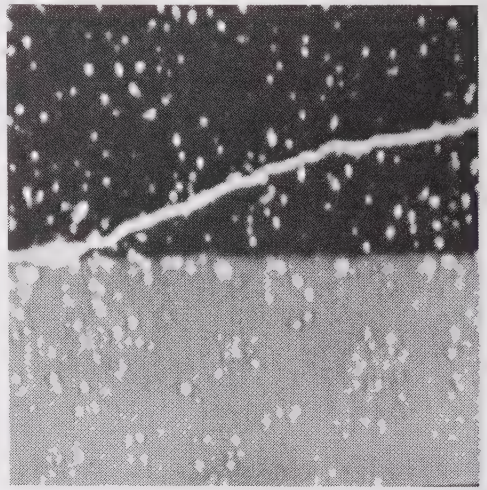
images X

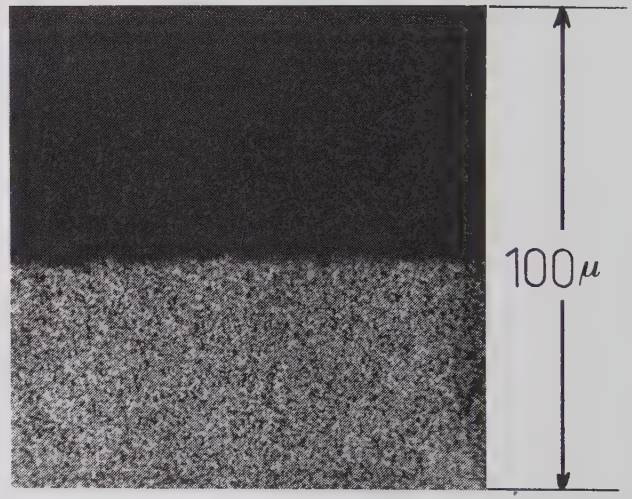
images électroniques

images X

profil initial



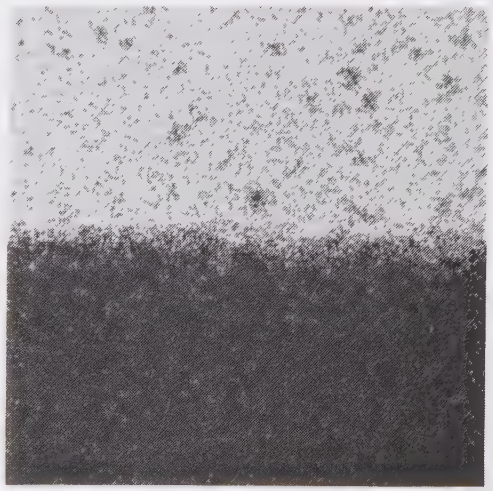


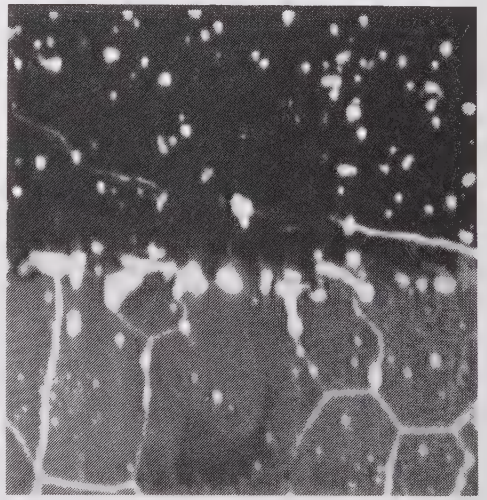


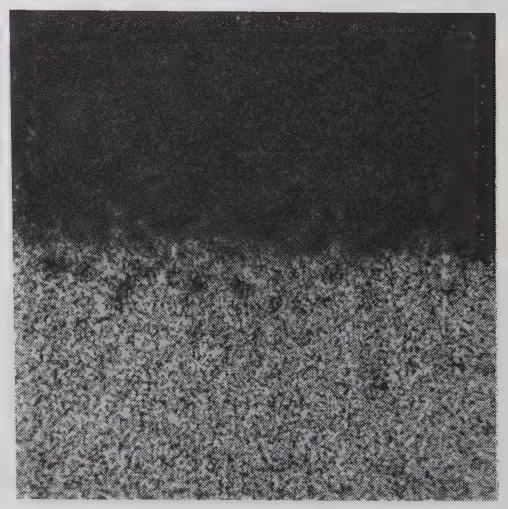
UO_2 — CeO_2

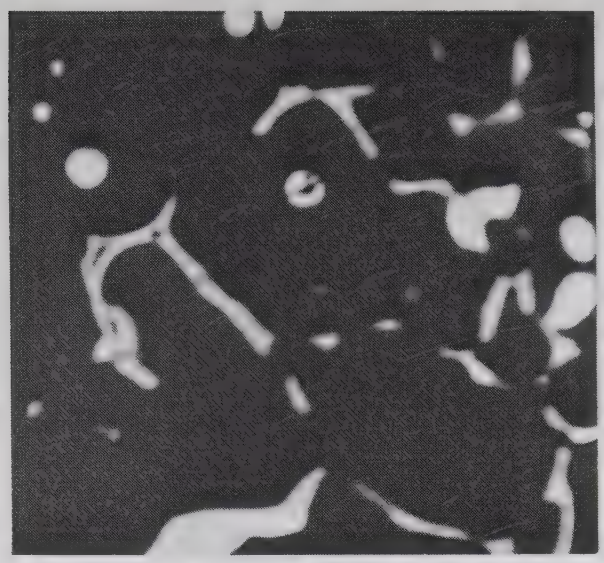
FIGURE 53

profil après diffusion

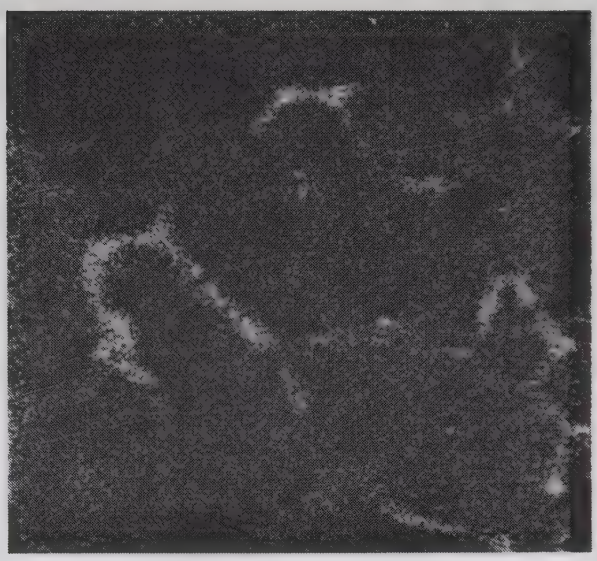








images électroniques



images X en cérium

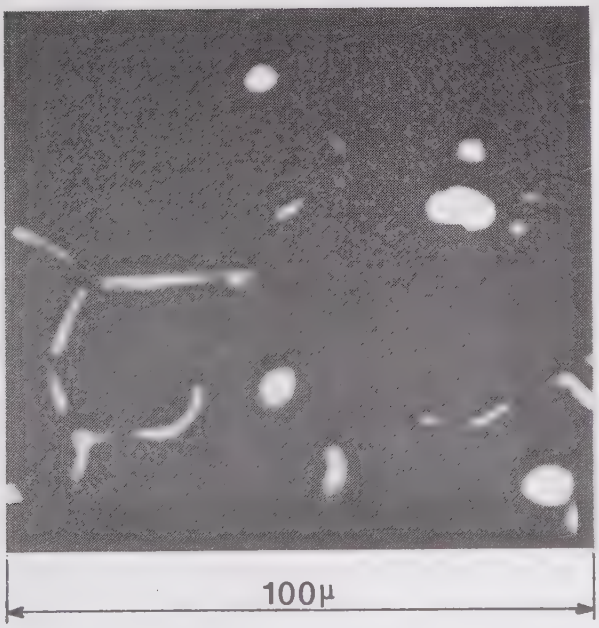
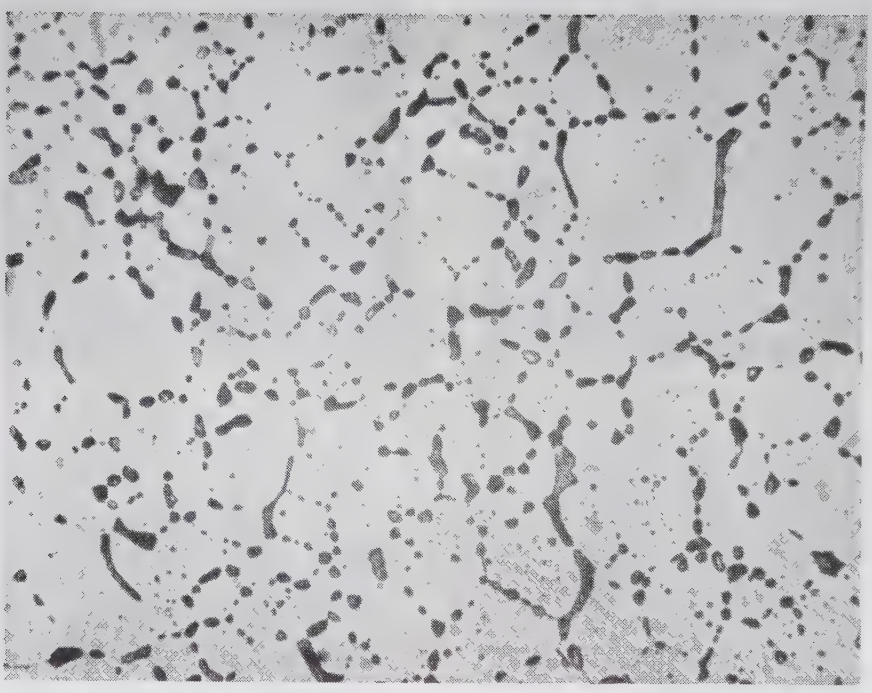


FIGURE 54



20µ

aspect micrographique d'une bille d'UO_2

FIGURE 55

IV.3. MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE.

L'étude de la migration sous gradient thermique suppose comme préalable que l'on ait une connaissance aussi précise que possible du profil de température imposé à l'échantillon.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à mettre au point un programme de calcul thermique capable de déterminer, en fonction de la puissance déposée à la partie supérieure de l'échantillon, le profil des températures en tout point de l'oxyde.

Cette tentative a été abandonnée par la suite, trop de paramètres étant mal connus : conductibilité thermique précise d'$(UCe)O_2$ et variation en fonction du rapport O/M et de la teneur en cérium, coefficient d'échange oxyde-gaine, répartition du flux incident entre la surface supérieure de l'échantillon et les parois.... Une petite variation de ces paramètres peut en effet avoir des conséquences importantes sur le profil thermique calculé.

Dans ces conditions, il nous a semblé préférable de mesurer directement le profil thermique par une méthode expérimentale.

L'utilisation d'un four à image rend très délicate la mise en oeuvre de mesures pyrométriques. En effet, dans ce cas, la mesure est faussée par le rayonnement provenant de la réflexion du flux lumineux incident sur l'échantillon et en général, par tous les rayonnements parasites provenant des réflexions diverses du flux lumineux sur les éléments du four à image.

Nous nous sommes donc orientés vers des mesures réalisées à l'aide de mini-thermocouples.

Une série d'expériences purement thermiques a été réalisée afin de bien connaître le profil des températures pour des échantillons de mêmes caractéristiques géométriques, celles-ci étant arrêtées une fois pour toute : oxydes $(UCe)O_2$ (Ce/U+Ce = 30 % molaire), hauteur h = 6.5 mm, diamètre Ø = 5 mm, gainés dans des containers en molybdène identiques d'épaisseur 0.2 mm (fig.56).

Les températures ont été mesurées par des thermocouples constitués de fils de tungstène-rhénium (W-Re 5 % - W-Re 26 %) de diamètre 0,1 mm placés dans des trous de diamètre 0,2 mm,de profondeur 2 mm percés radialement dans le cylindre d'oxyde, à différentes hauteurs à travers la gaine de molybdène.

schéma du montage

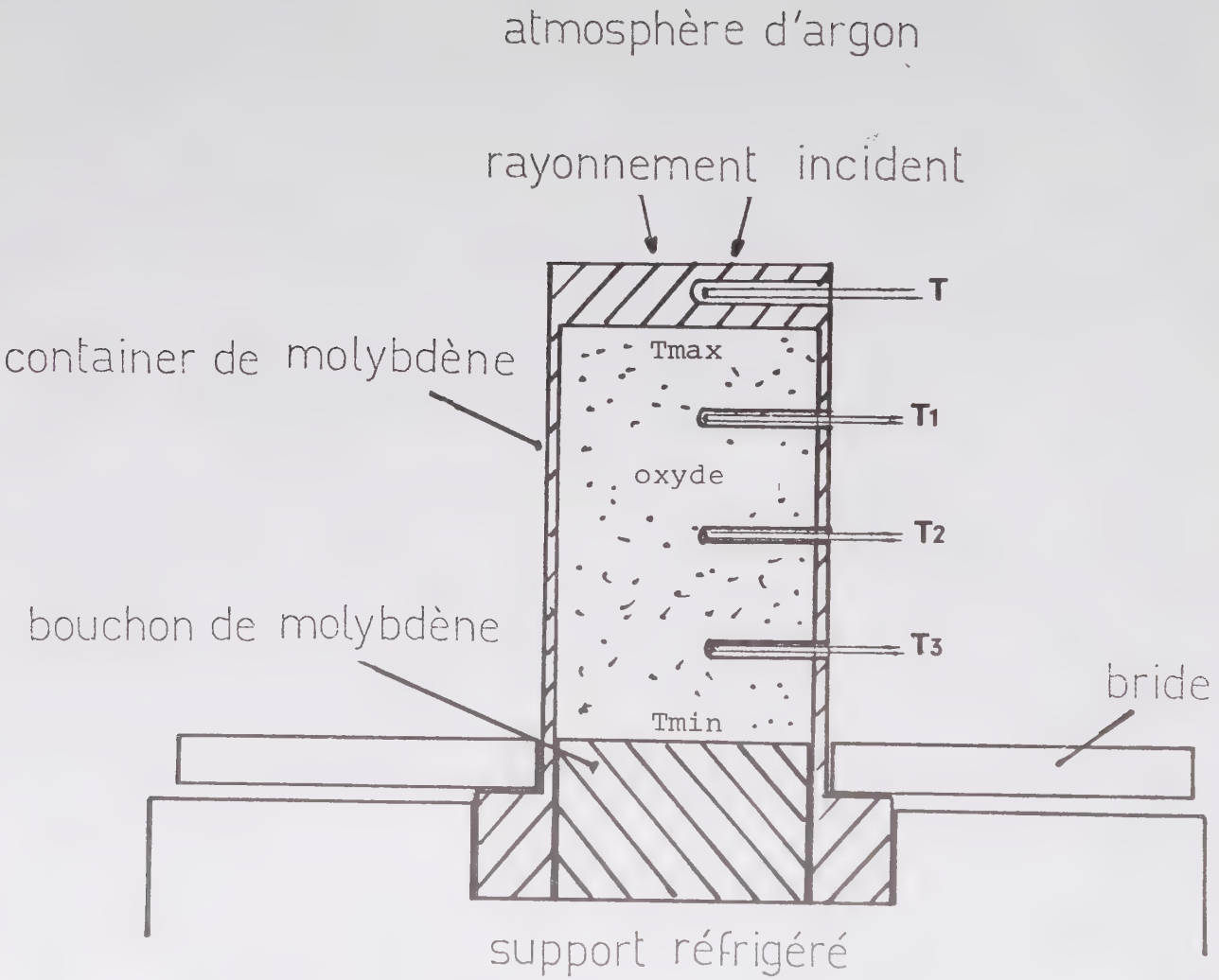


FIGURE 56

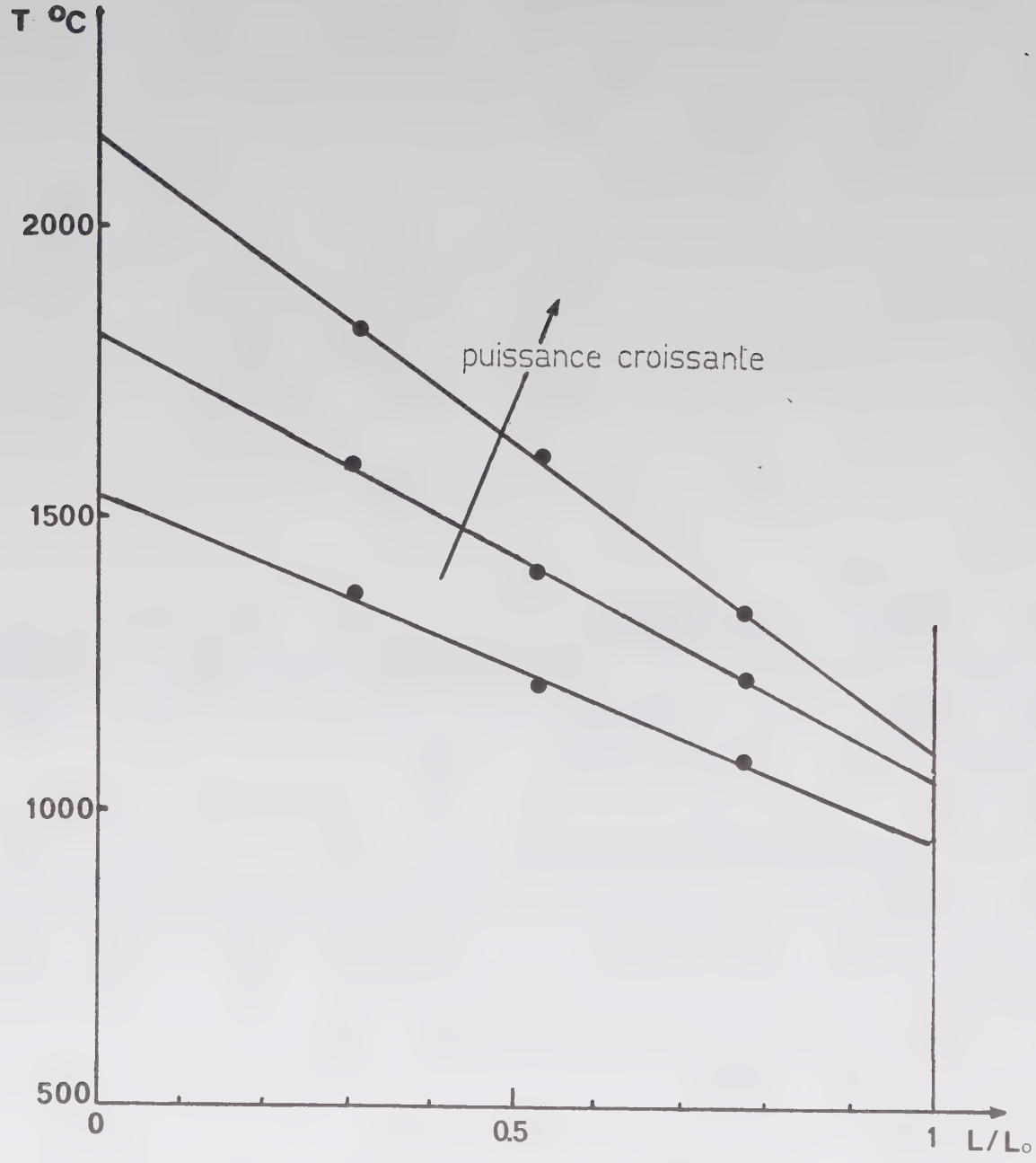
En pratique, pour chaque expérience, trois thermocouples ont été implantés. Ces thermocouples W-Re ont été contrôlés dans la gamme de température 20°C - 1300°C en les associant à des thermocouples en chromel-alumel gaînés, de diamètre 0,25 mm : la température indiquée par deux thermocouples de nature différente ainsi placés dans la même cavité est identique à $\pm$ 5°C.

A l'aide du profil thermique ainsi mesuré en trois points, on peut interpoler la température en tout point de l'échantillon et l'extrapoler jusqu'au sommet de l'échantillon. Il a été possible d'atteindre la fusion de l'oxyde (Tf $\simeq$ 2800°C) à la surface supérieure, le thermocouple le plus haut étant placé à 1 ou 2 mm au-dessous, à une cote où la température n'excède pas la valeur maximale mesurable (2400°C). La fusion fournit alors un repère thermométrique, qui a permis de vérifier la validité des profils de température mesurés.

Certaines expériences ont été faites dans d'autres conditions géométriques, en particulier avec des échantillons non gainés ou partiellement gaînés. Ceci a permis de vérifier, de façon qualitative, que les allures des profils thermiques mesurés correspondait bien à ce que l'on pouvait estimer par les lois de la thermique (fig.59).

Une expérience a également été réalisée, dans les conditions géométriques définies plus haut, avec de l'oxyde d'uranium pur. Comme l'on peut le constater sur les figures 57 et 58, le gradient thermique est plus important dans UO_2 que dans $(UCe)O_2$. Ceci est dû au fait que la conductibilité de CeO_2 est plus forte que celle d'UO_2 (environ le double, d'après les rares données existantes [90].) Dans chaque expérience, un thermocouple (W-Re) a également été placé dans un logement spécial percé au sommet du container de molybdène. On constate qu'à haute température (T > 1800°C), l'écart est pratiquement nul entre la valeur indiquée par ce thermocouple et la valeur extrapolée de la température au sommet de l'oxyde.

Dans les expériences de redistribution des cations sous gradient thermique, nous opérons en container fermé, pour éviter l'évaporation de l'oxyde. Il n'est donc plus possible d'implanter des thermocouples car cela suppose des trous dans la gaine. Seule subsiste alors la mesure de la température en haut du container. Les expériences thermiques ayant montré une bonne reproductibilité et la géométrie des échantillons étant toujours identique, la seule connaissance de cette température nous permet donc de déduire le profil des tem-



profil thermique sur $UCeO_2$ gainé

FIGURE 57

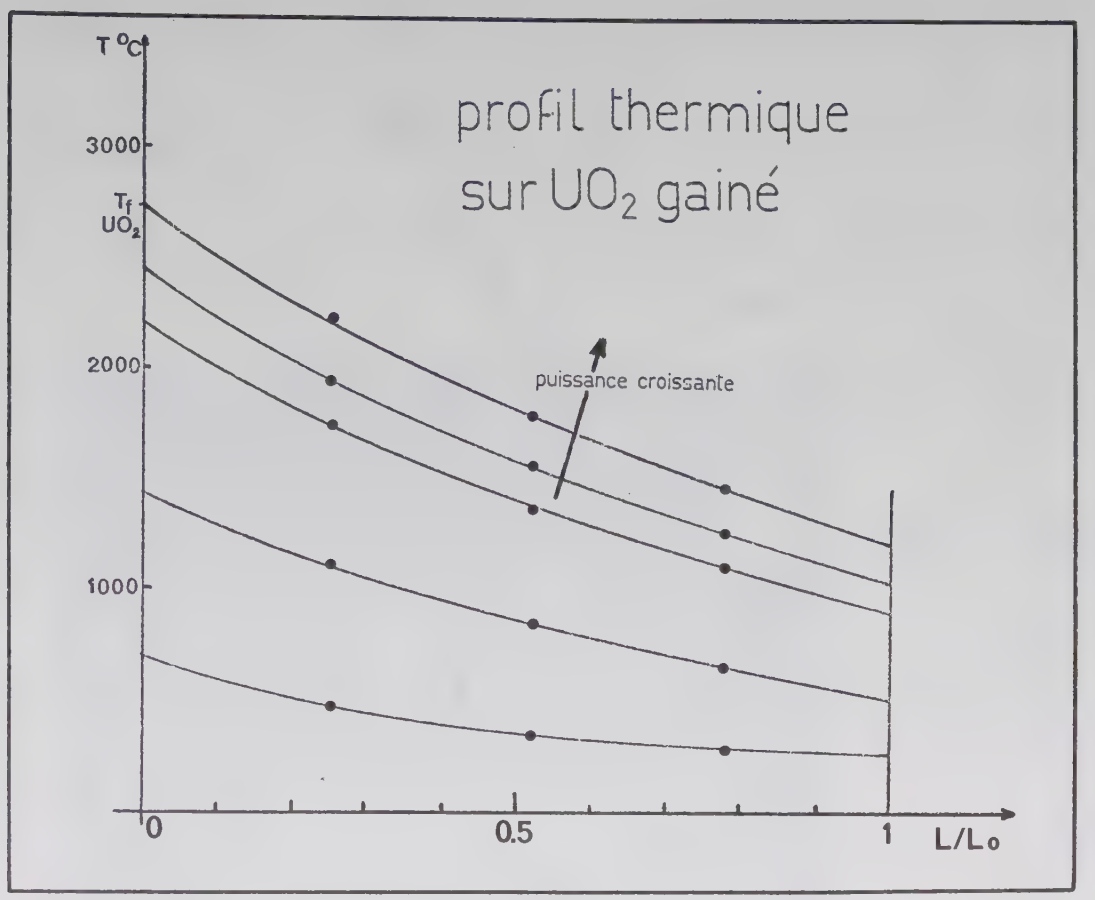


FIGURE 58

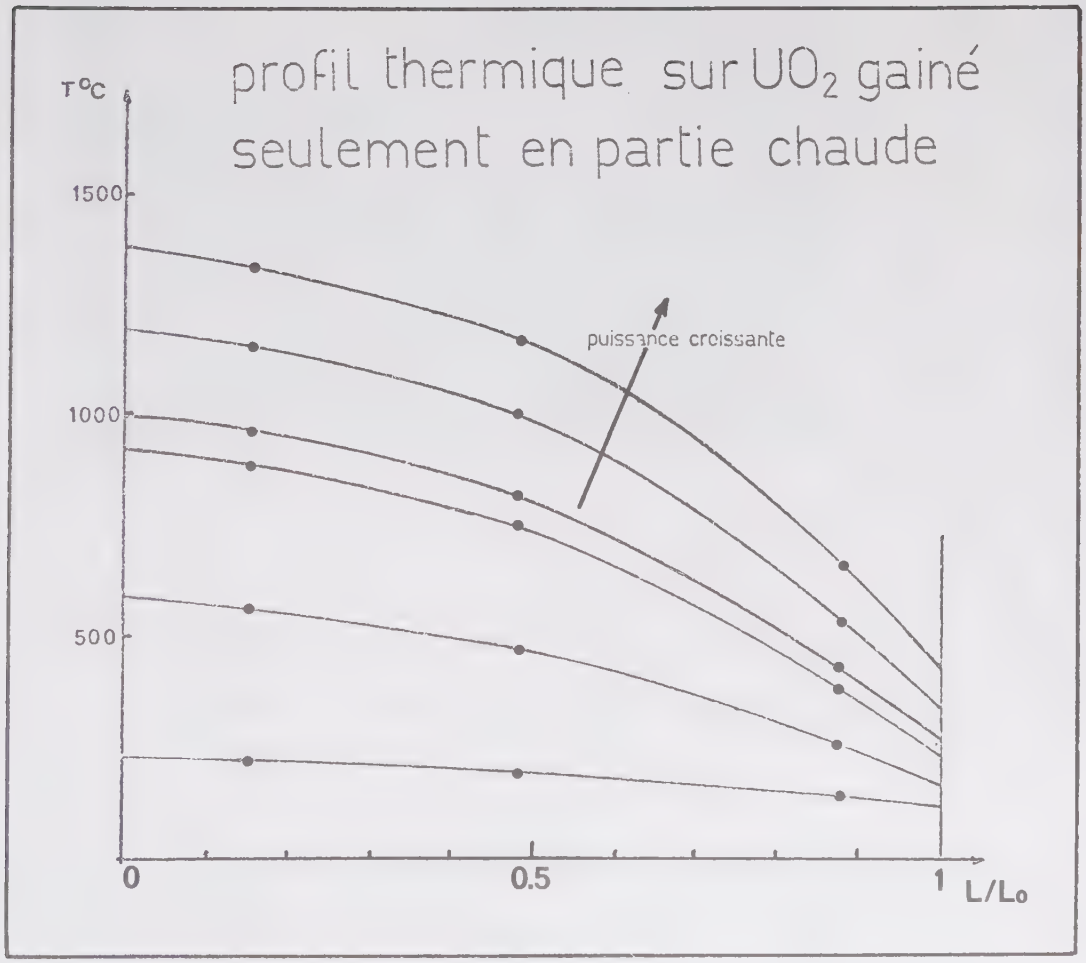
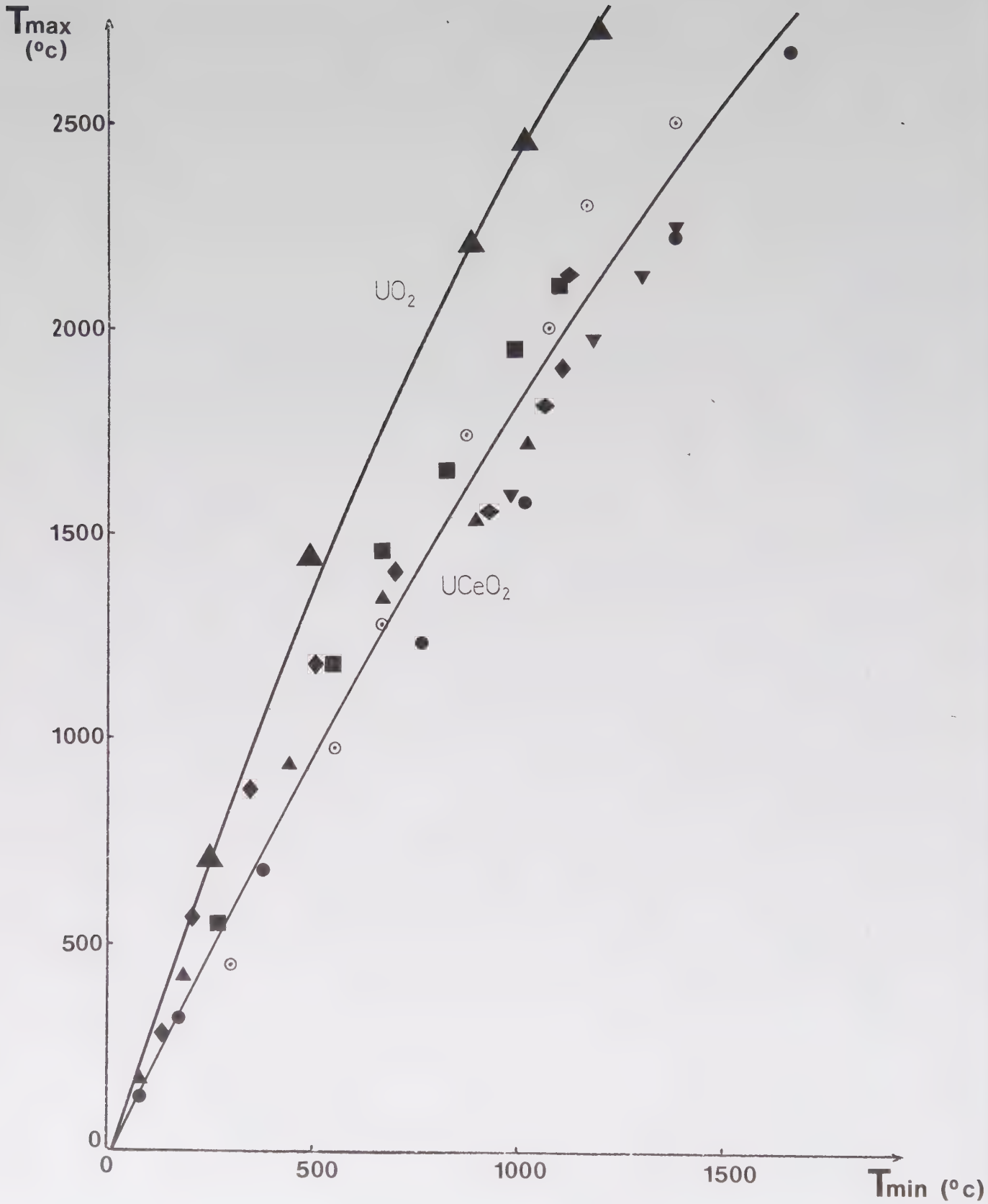
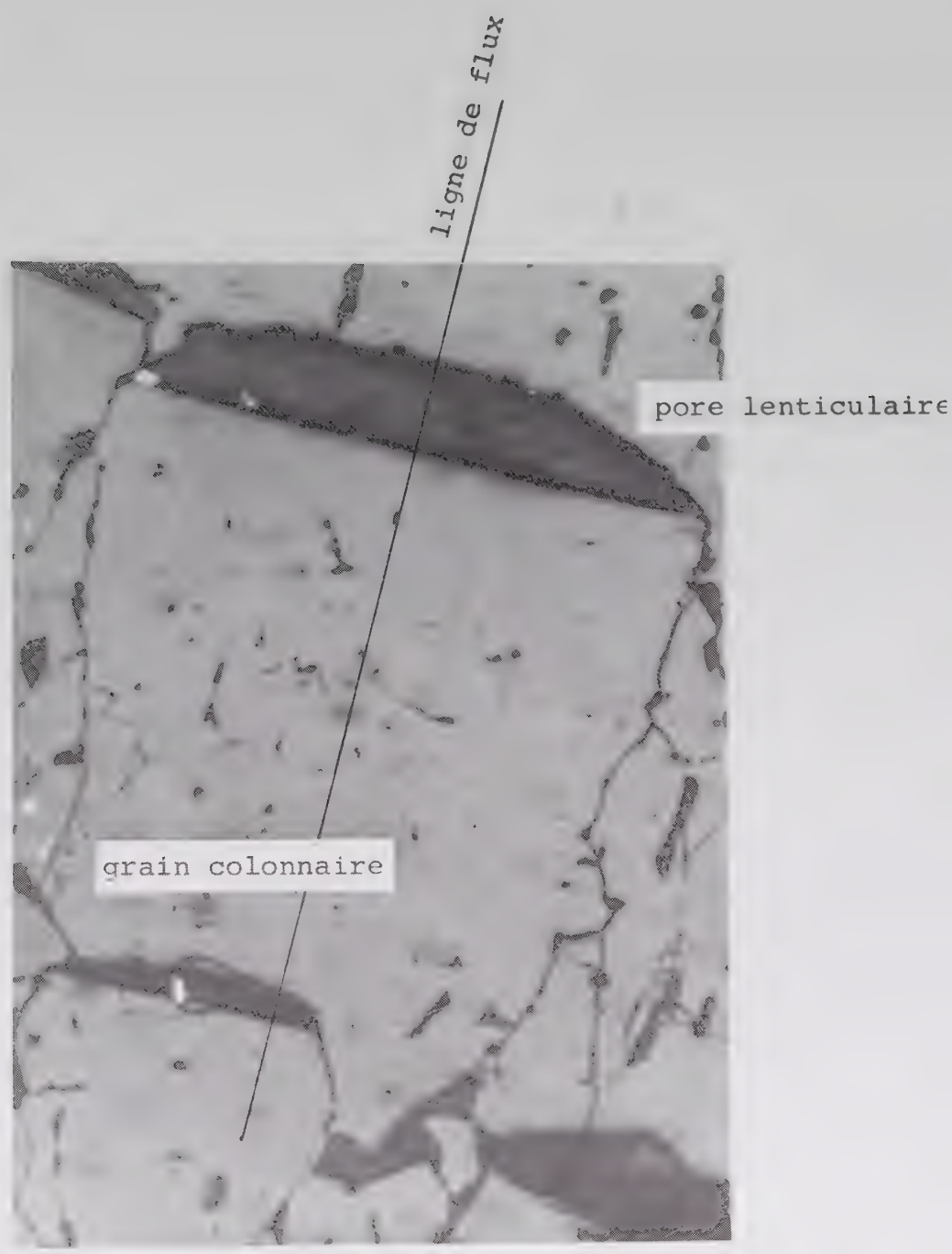


FIGURE 59



courbes Tmax = f(Tmin) pour UO_2 et $UCeO_2$

FIGURE 60



DETERMINATION DES LIGNES DE FLUX DE CHALEUR

A PARTIR DES PORES LENTICULAIRES

FIGURE 61

pératures, celui-ci étant sensiblement linéaire. C'est ce que traduit la figure n° 60 qui exprime la relation entre T_{MAX} et T_{MIN} températures aux deux extrémités de l'échantillon.

Le passage de thermocouple prévu à la base de l'échantillon pour mesurer T_{MIN} n'a finalement pas été utilisé. En effet, dans le cas d'un gradient thermique, les mesures réalisées avec un thermocouple placé dans le sens de l'écoulement de chaleur se sont avérées erronnées. Il semble que dans ce cas, la jonction du thermocouple ne puisse jamais se mettre à l'équilibre thermique avec le corps à mesurer, d'où des valeurs par défaut avec des écarts relativement importants (> 100°C) et croissant avec la température.

Dans ces mesures de température, nous avons négligé le gradient thermique radial pouvant exister entre le coeur du cylindre et ses génératrices. Ce gradient n'est pas rigoureusement nul. On peut l'apprécier assez précisément à partir des micrographies réalisées après polissage des échantillons d'après l'allure de la restructuration de l'oxyde :

En effet, l'on sait que les pores lenticulaires se déplacent par évaporation-condensation perpendiculairement au flux de chaleur, en laissant derrière eux un grain densifié de forme allongée appelé "*grain colonnaire*". Dans la zone la plus chaude, où de tels grains sont observables, il est donc possible de tracer les lignes de flux, perpendiculaires aux pores lenticulaires et parallèles à la grande dimension des grains colonnaires (fig.61).

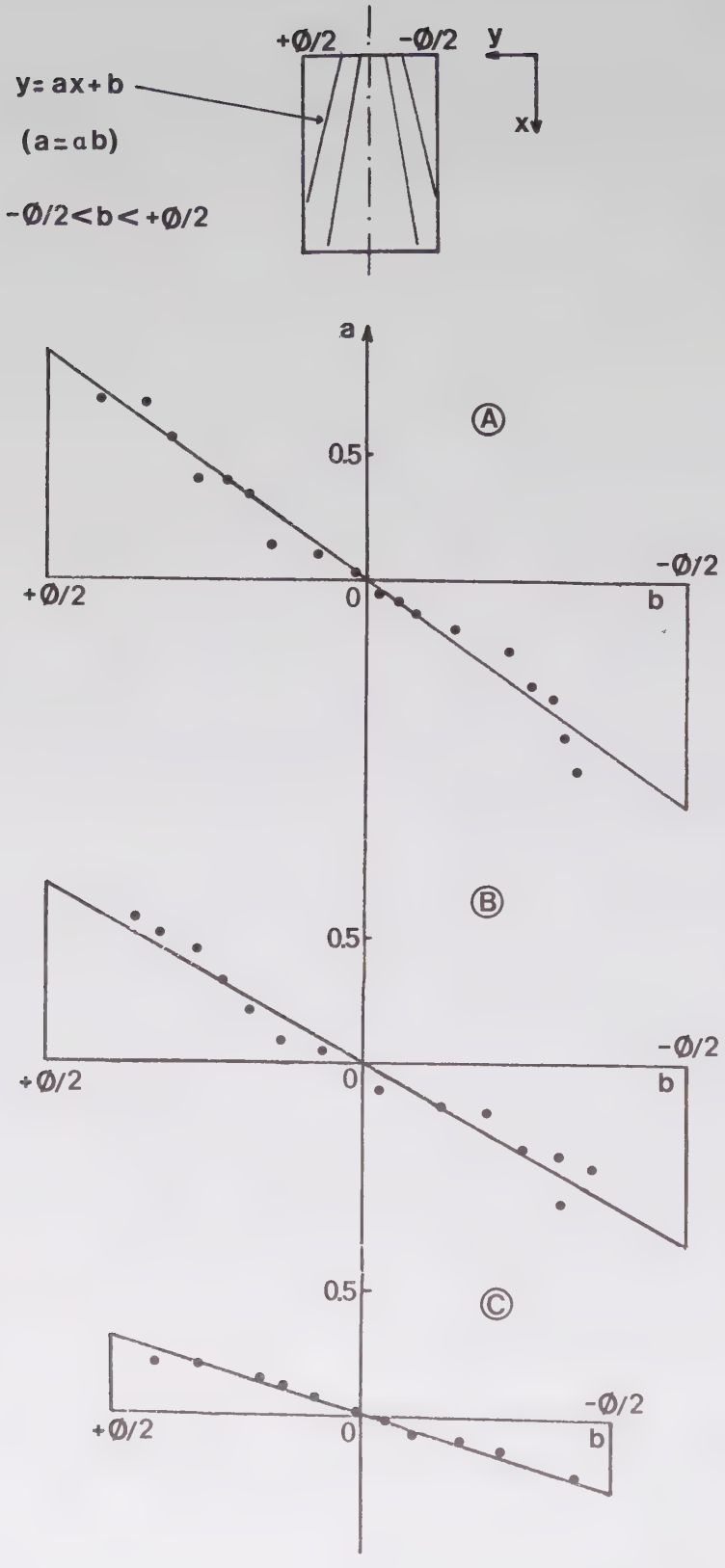
Cette méthode a été appliquée à différents échantillons représentés par les micrographies des figures n° 63 et 64-a.

¥ Détermination des isothermes.

A partir des micrographies à notre disposition, on trace les lignes de flux de la manière décrite ci-dessus. Les isothermes sont les trajectoires orthogonales de ces lignes.

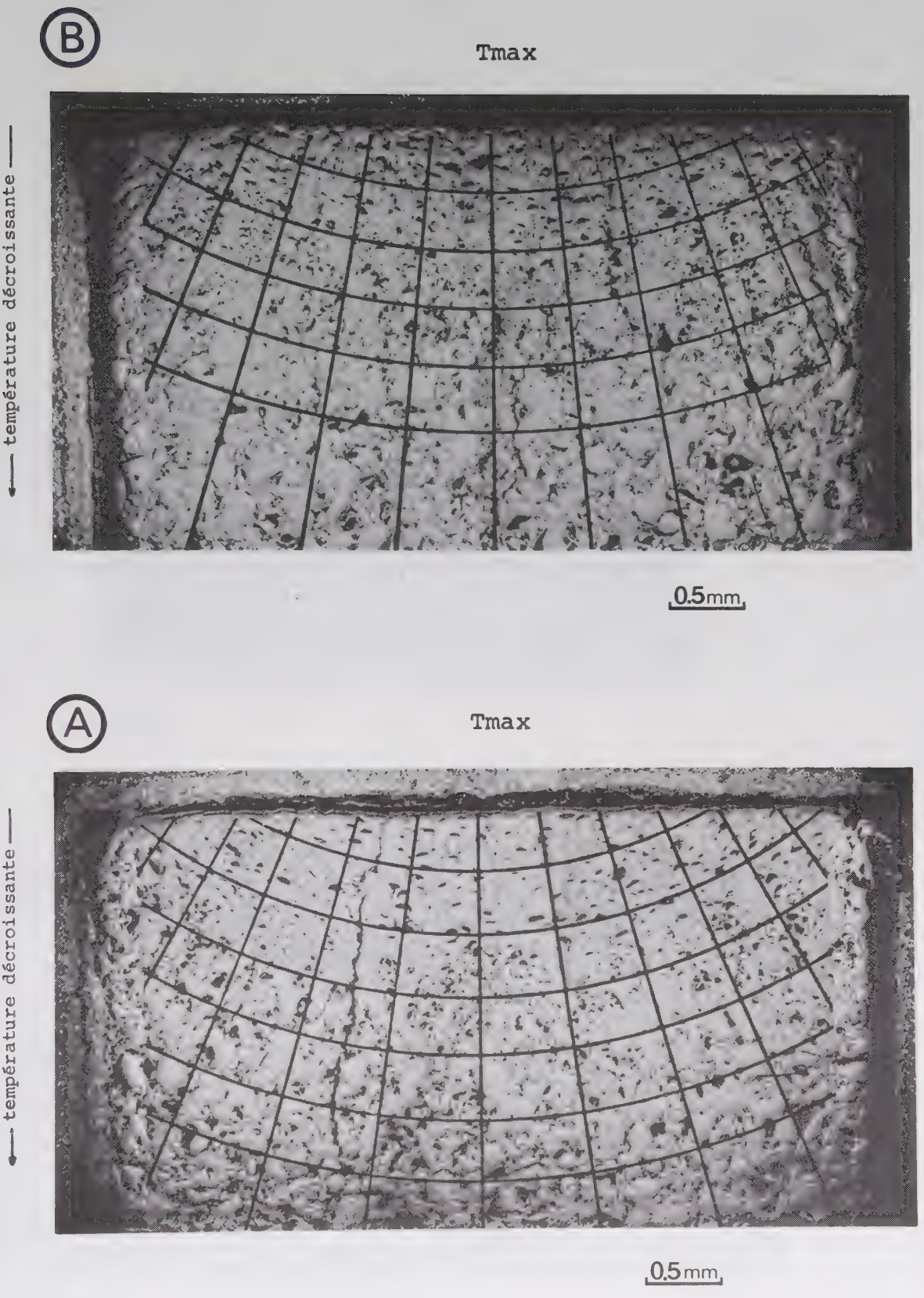
En effet, le réseau des lignes de flux est défini par l'équation différentielle :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Jy}{Jx} = \frac{\partial T/\partial y}{\partial T/\partial x} \qquad \text{avec } J \text{ (flux de chaleur)} \begin{cases} Jx = -k \dfrac{\partial T}{\partial x} \\ Jy = -k \dfrac{\partial T}{\partial x} \end{cases}$$



variation de la pente des lignes de flux avec l'ordonnée à l'origine

FIGURE 62

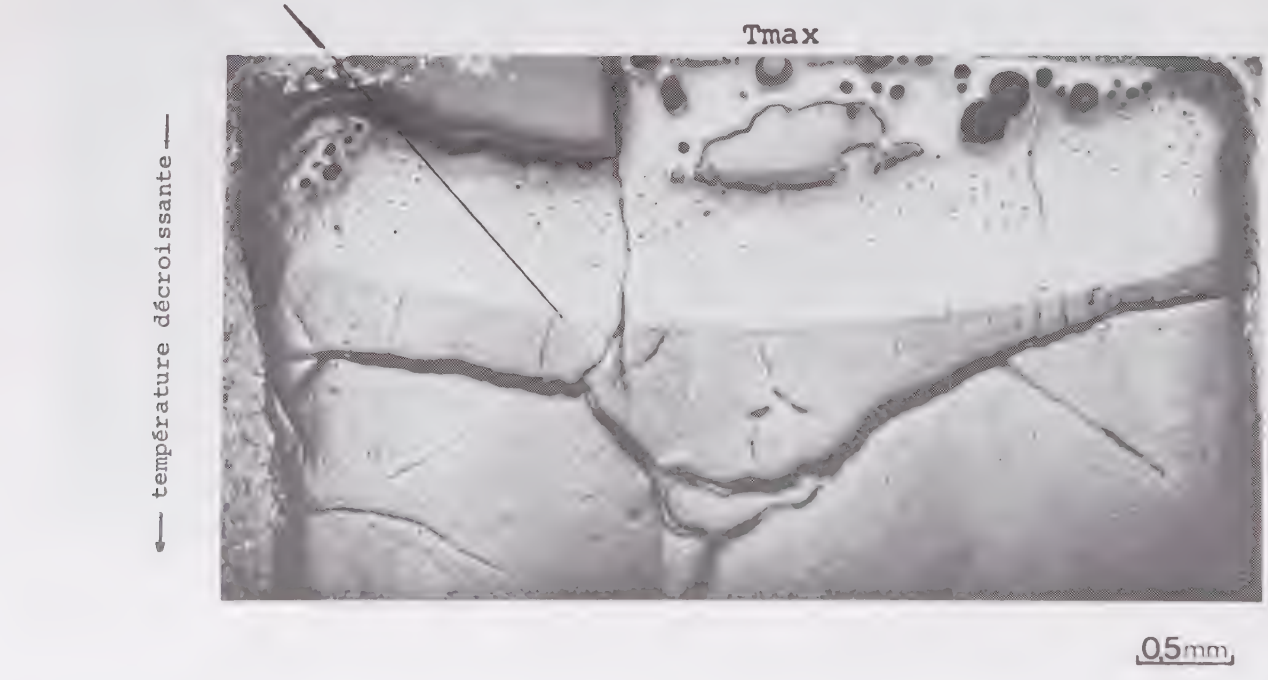


échantillons en cours de restructuration sous gradient thermique

FIGURE 63

©

FIGURE 64-a



échantillons en cours de restructuration sous gradient thermique

FIGURE 64-b

le long d'une isotherme dT = 0.

- Or $dT = \frac{\partial T}{\partial x} dx + \frac{\partial T}{\partial x} dy$

d'où l'équation différentielle des isothermes :

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\partial T/\partial x}{\partial T/\partial y}$$

où l'on reconnait la définition des trajectoires orthogonales des lignes de flux puisque le produit des pentes est égal à - 1. Expérimentalement on constate que les lignes de flux, dans la zone la plus chaude sont sensiblement des droites $y = ax + b$ (voir fig.62).

On constate également que la pente, a, varie linéairement avec l'ordonnée à l'origine b ($a = \alpha b$) de telle sorte que le faisceau répond à l'équation : $y = b(\alpha x + 1)$.

Le faisceau des isothermes est donc tel que :

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{1}{b\alpha} = \frac{\alpha x + 1}{\alpha y}$$

d'où l'équation différentielle :

$$y dy = - x dx - \frac{1}{\alpha} dx$$

qui, par intégration, définit un faisceau de cercles concentriques de centre $(-\frac{1}{\alpha}, 0)$ d'équation : $x^2 + y^2 + \frac{2}{\alpha} x = \text{constante}$

Pour chaque exemple d'échantillons nous avons donc tracé les isothermes à partir de la détermination expérimentale de α.

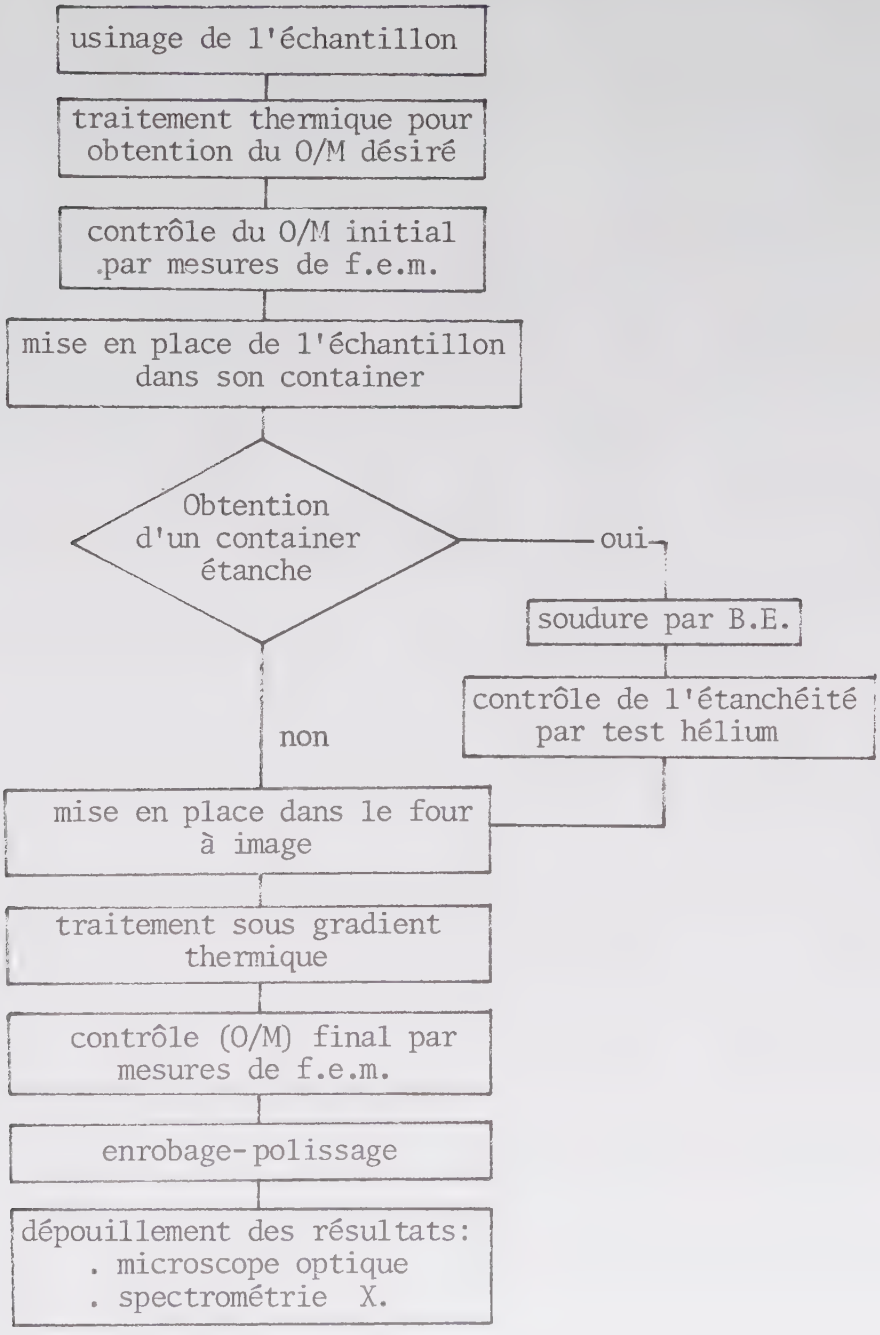
On peut remarquer que le gainage a une influence bénéfique sur l'aplatissement des isothermes (fig.64-a).

Dans le cas d'un échantillon gaîné dans du tungstène nous avons pu atteindre la fusion del'oxyde ($T \simeq 2800°C$). L'isotherme de fusion (fig.64-b) est alors nettement observable et confirme la méthode de détermination décrite ci-dessus.

IV.4. REDISTRIBUTION DES CATIONS DANS $U_{0,7}Ce_{0,3}O_{2-x}$ SOUS GRADIENT THERMIQUE.

IV.4.1. Description d'une expérience.

Toutes les expériences ont un déroulement sensiblement identique. Les différentes séquences peuvent être décrites par l'organigramme ci-dessous:



IV.4.2. Résultats - généralités.

Les conditions de traitement et les résultats des expériences sous-gradient thermique sont reportées dans le tableau suivant (n° 7).

Ainsi que cela a été précisé précédemment, la plupart des expériences ont été menées dans des conditions géométriques identiques, avec un gainage en molybdène.

Certaines expériences particulières ont cependant été réalisées avec un gainage d'une autre nature (tungstène ou iridium) ou sans gainage.

Malgré tout, il s'est avéré impossible de réaliser des expériences à bilan d'oxygène constant, l'oxygène migrant à travers la mince paroi du container (e = 0.2 mm). Ainsi, dans toutes les expériences, l'écart à la stœchiométrie dans l'échantillon est affecté par l'atmosphère gazeuse environnante. Celle-ci est constituée soit par un mélange argon-hydrogène de rapport H_2/H_2O contrôlé, ce qui conduit à des oxydes sous-stœchiométriques, soit par un mélange CO/CO_2 qui permet, avec un rapport CO/CO_2 convenablement choisi, de conserver un échantillon sensiblement stœchiométrique. Dans ces dernières expériences le gainage en molybdène est remplacé par de l'iridium, le molybdène étant oxydé par le mélange $CO\text{-}CO_2$.

Il est néanmoins possible d'affirmer que l'oxygène dans l'échantillon n'est pas à l'équilibre avec le mélange gazeux extérieur. Par exemple, dans le cas des expériences M9 et M10, connaissant le profil de températures, on calcule que le rapport (O/M) moyen de l'oxyde en équilibre avec le mélange $H_2\text{-}H_2O$ environnant serait respectivement 1.876 ± 0.02 et 1.884 ± 0.02, ce qui est très inférieur au rapport (O/M) mesuré en fin d'expérience (1.938 et 1.958). Ceci signifie que la cinétique de réduction est ralentie par la paroi de molybdène et que le (O/M) de l'échantillon évolue progressivement. On peut donc supposer sachant que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans ce type d'oxyde a une valeur élevée, que le profil d'oxygène est imposé par thermo-migration en phase solide, ce profil se modifiant au cours du temps pour s'adapter à la dérive du rapport (O/M) global.

n° Manip	gaine	Nature échant.	densité	longueur	$(O/M)_i$	$(O/M)_f$	Tmax (°C)	Tmin (°C)	(dT/dx) (°C/cm)	durée	$(\Delta C/C)_{x=0}$	$(\Delta C/C)_{(dC/dx)=0}$	abscisse $C=C_{initial}$	abscisse $(dC/dx)=0$	longueur zone redistribuée	longueur zone 'restructurée'
A1	W	$UCeO_{2}$ (0,3)	97%	4.9	2.00	très réduit	~2500	~1500	~2040	3^h	-0.66 ± 0.03	$+0.15 \pm 0.015$	0.37 ± 0.05 (mm)	0.70 ± 0.1 (mm)	1.29 ± 0.1 (mm)	
M6	Mo	idem	97%	6.5	2.00	1.945	2150	1240	1400	6^h	-0.24	+0.03	0.26	0.43	1.10	0.71 ± 0.1 (mm)
M9	Mo	idem	97%	6.5	1.995	1.938	2380	1400	1507	6^h	-0.20	+0.05	0.38	0.72	2.25	2.12
M10	Mo	idem	82%	6.5	2.00	1.958	2270	1320	1461	6^h	-0.26	+0.08	0.51	0.96	3.81	3.61
M15	Mo	idem	97%	6.5	2.00	1.91	~1800	~1000	~1230	28^h	-0.27		0.4			
M16		idem	97%	7.5	1.96	1.92	~2500	~1500		0^h15	0.00	0.0	0.0			
M17		idem	82%	7.5	1.96	1.92	~2500	~1500		0^h15	-0.09		0.37			1.66
M20	Ir	idem	82%	8.0	2.00	2.00	~2350	~1500		2^h05	+0.77	-0.13	0.19	0.48	1.83	2.0
M21	Ir	idem	82%	8.0	2.00	2.00	~2400	~1500		0^h40	+0.35		0.18			

TABLEAU 7

Une tentative a été faite pour mesurer ce profil en tronçonnant l'échantillon en plusieurs tranches et en mesurant l'écart à la stoechiométrie de chacune d'elles. Cet essai n'a pas abouti car les tranches se sont réoxydées pendant le tronçonnage. Des travaux sont actuellement en cours dans le laboratoire, faisant l'objet d'une thèse, pour étudier la migration de l'oxygène dans des échantillons $(UCe)O_2$ et $(UPu)O_2$ sous gradient thermique. Ceux-ci devraient permettre de lever cette indétermination.

Néanmoins, à défaut du profil exact d'oxygène, nous disposons du rapport (O/M) global ainsi que du sens de migration des anions, qui dans le cas qui nous intéresse, est le même quelque soit le mécanisme responsable (l'oxygène migre vers les basses températures). Ceci nous donne suffisamment d'éléments pour pouvoir interpréter nos résultats.

La durée moyenne des expériences a été de l'ordre de quelques heures à quelques exceptions près (voir tableau 7). Le type de four utilisé se prête mal à des expériences prolongées durant plusieurs centaines d'heures. En effet, le revêtement des miroirs se ternit progressivement ce qui diminue les performances thermiques et fait chuter la température. En moyenne, pour se maintenir à des températures élevées, de l'ordre de 2200°C à 2400°C en partie "chaude" il faut réaviver l'argenture des miroirs au bout d'une vingtaine d'heures de fonctionnement. L'oxydation rapide du dépôt d'argent s'explique par la présence d'ozone créé par le rayonnement ultra-violet de la lampe.

Huit exemples de profils expérimentaux de concentration en cations U et Ce, obtenus à la microsonde de Castaing, sont reportés sur les figures suivantes (fig.65 à 77) ainsi que les micrographies correspondantes.

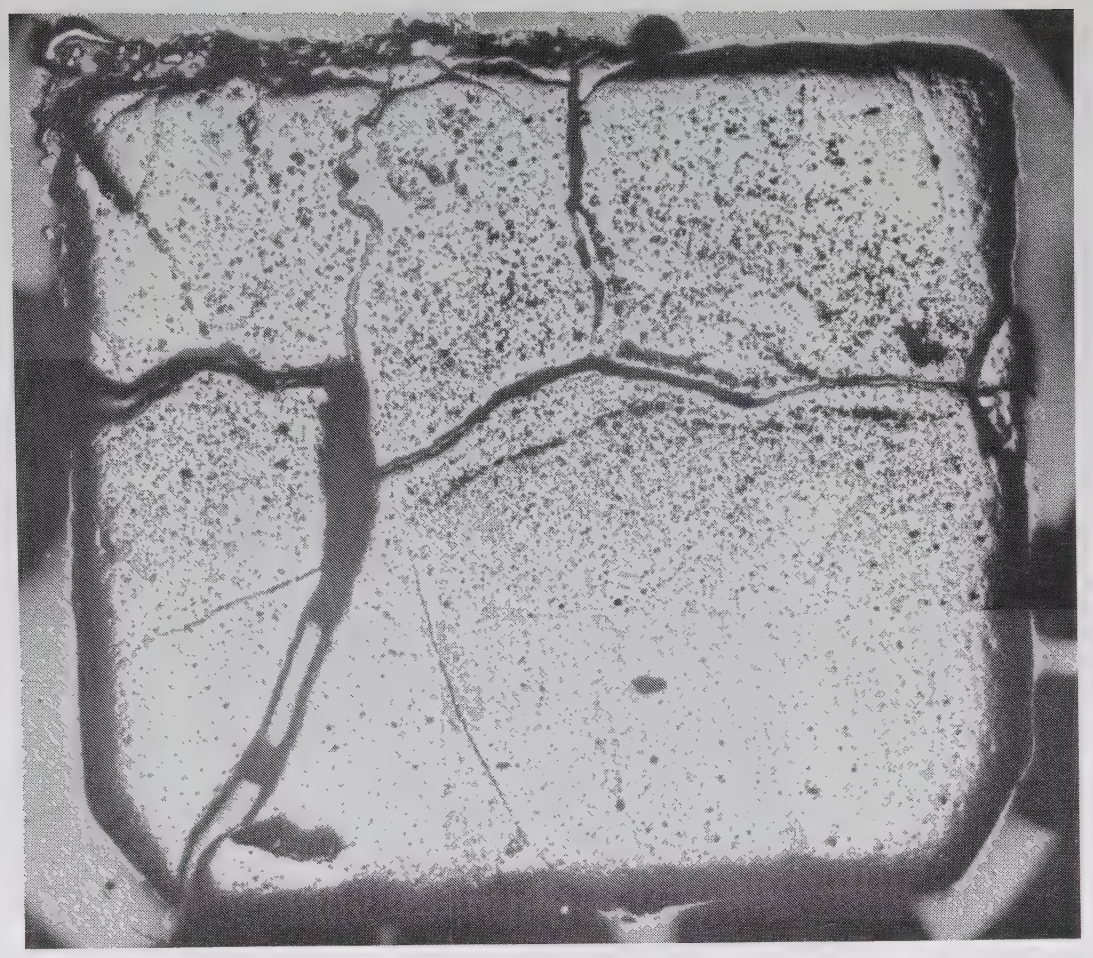
D'une manière générale, on peut noter que l'on observe des redistributions relativement importantes pour des durées d'expériences faibles.

Les résultats sont tout à fait reproductibles et confirment l'allure des profils de redistribution publiés dans la littérature concernant aussi bien les combustibles irradiés que les expériences de simulation hors-pile.

IV.4.3. Influence des différents paramètres.

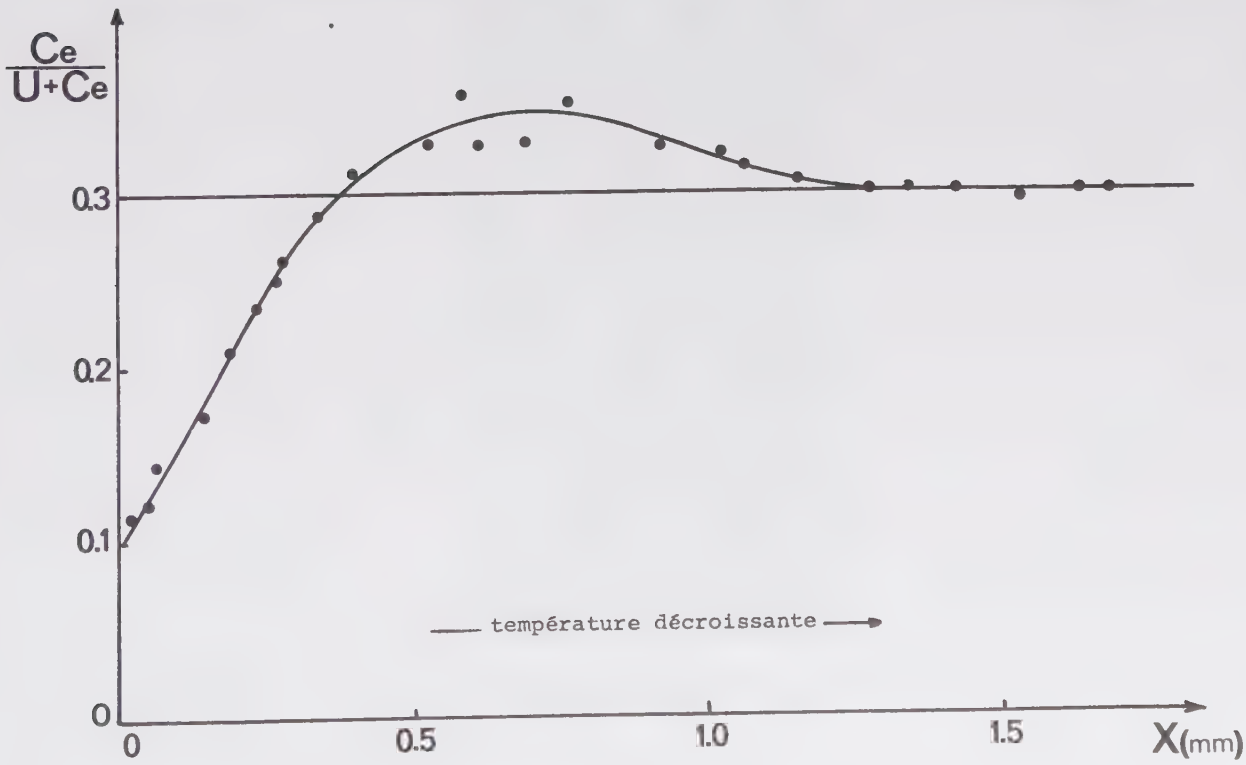
* *La température* : quel que soit le mécanisme responsable de la migration des cations (diffusion en phase solide ou en phase gazeuse), ces phénomènes sont thermiquement activés. L'influence de la température est donc pré-

Tmax



température décroissante

0.5mm



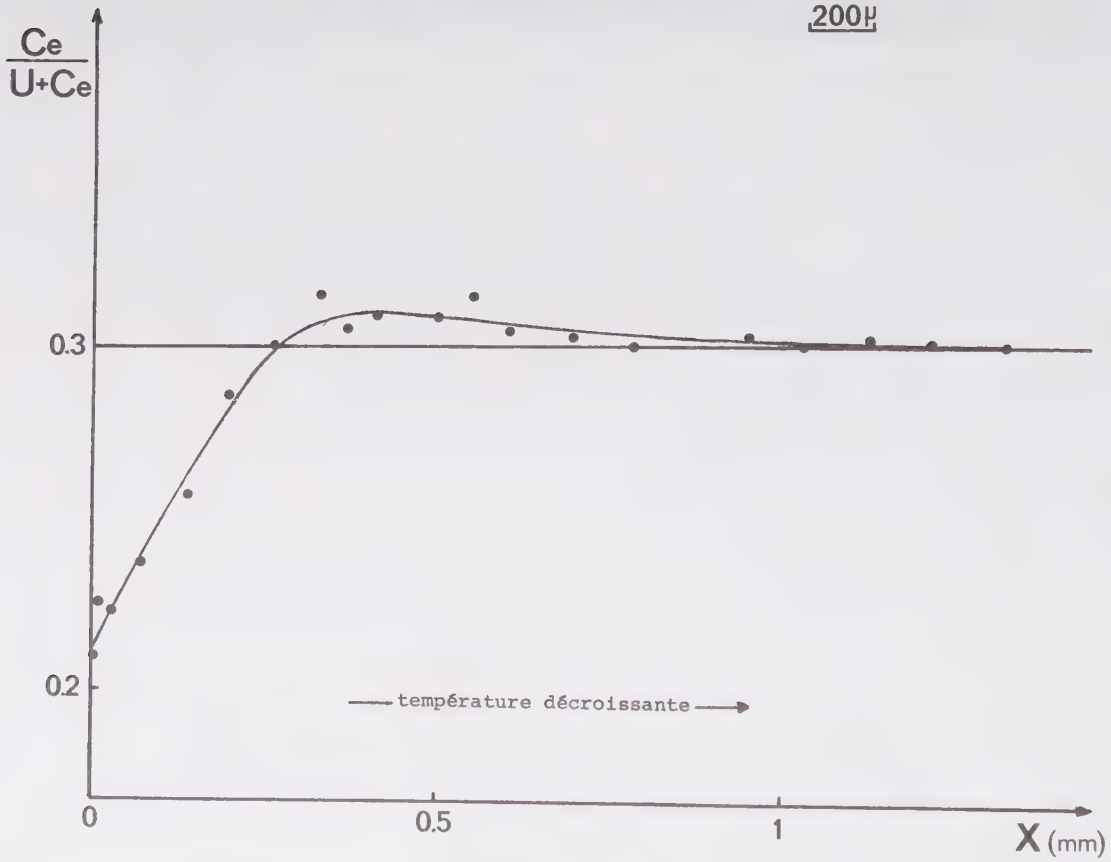
MANIP. A1

FIGURE 65

Tmax

température décroissante

200µ



MANIP. M6

FIGURE 66

Tmax

200 µ

température décroissante

MANIP. M9

FIGURE 67

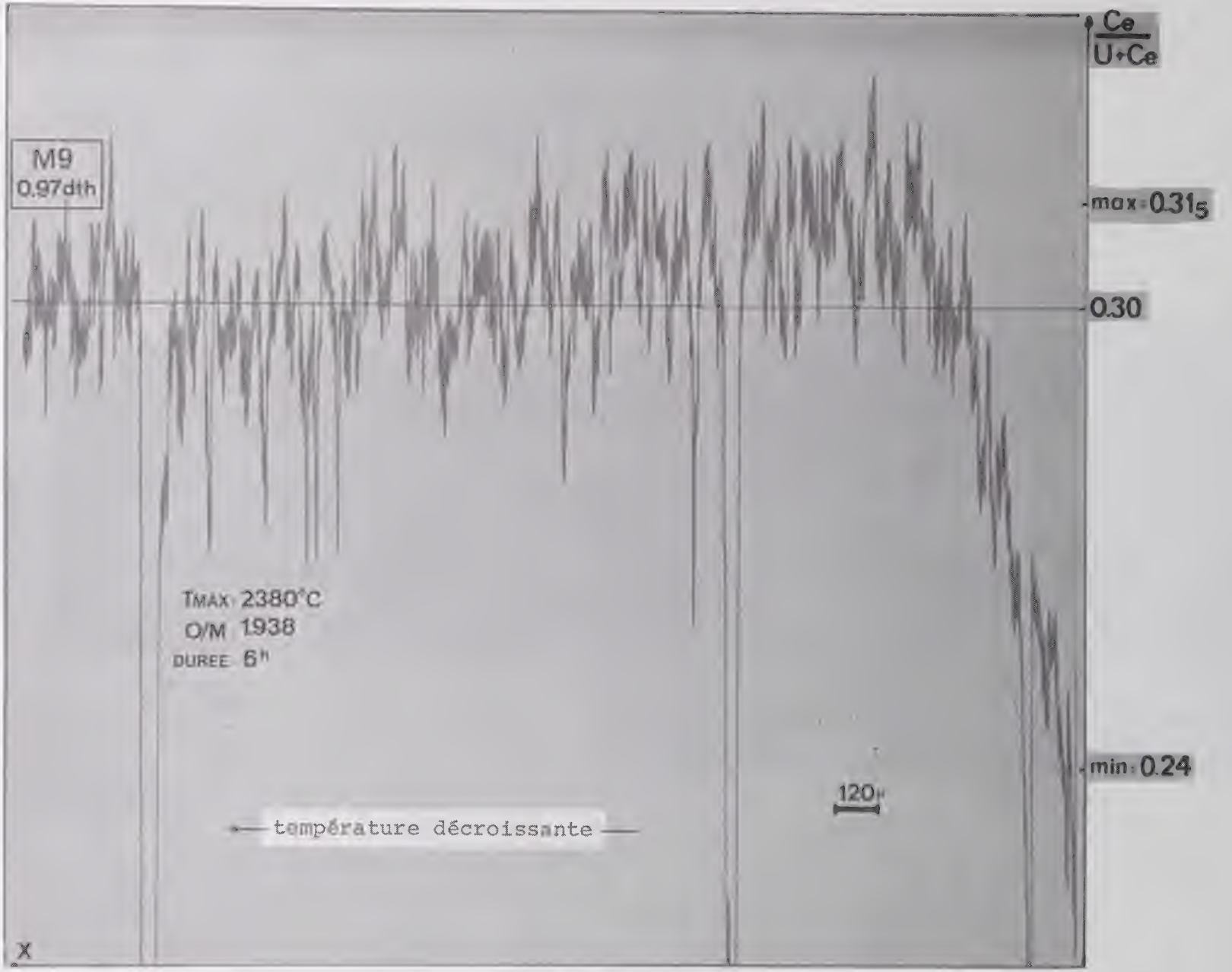
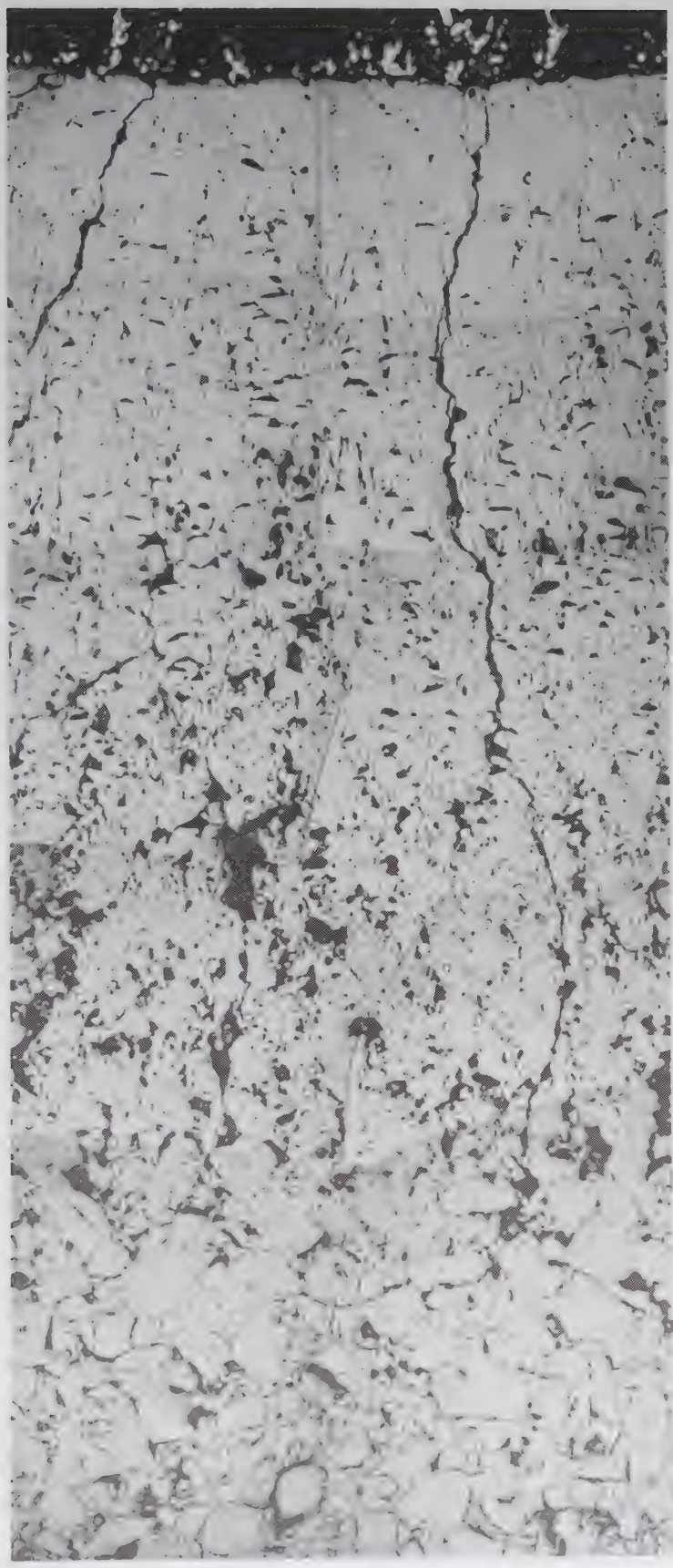

M9
0.97d/h
Ce / U+Ce
max : 0.315
0.30
min : 0.24
TMAX : 2380°C
O/M 1938
DUREE 6h
120h
température décroissante
X

FIGURE 68

Tmax



température décroissante

200µ

MANIP M10

FIGURE 69

TMAX

température décroissante

100 µ

MANIP. M10 (détail)

FIGURE 70

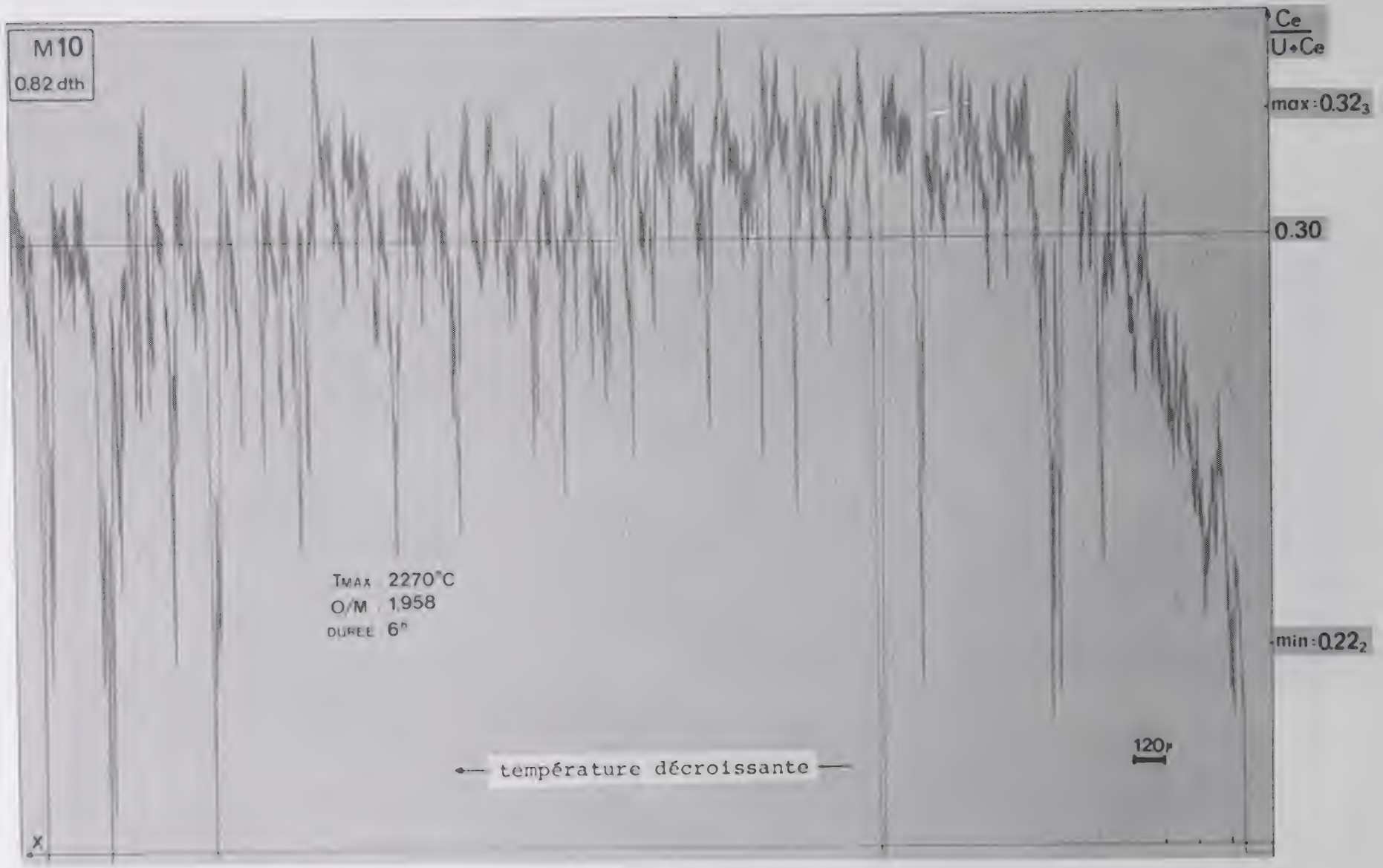
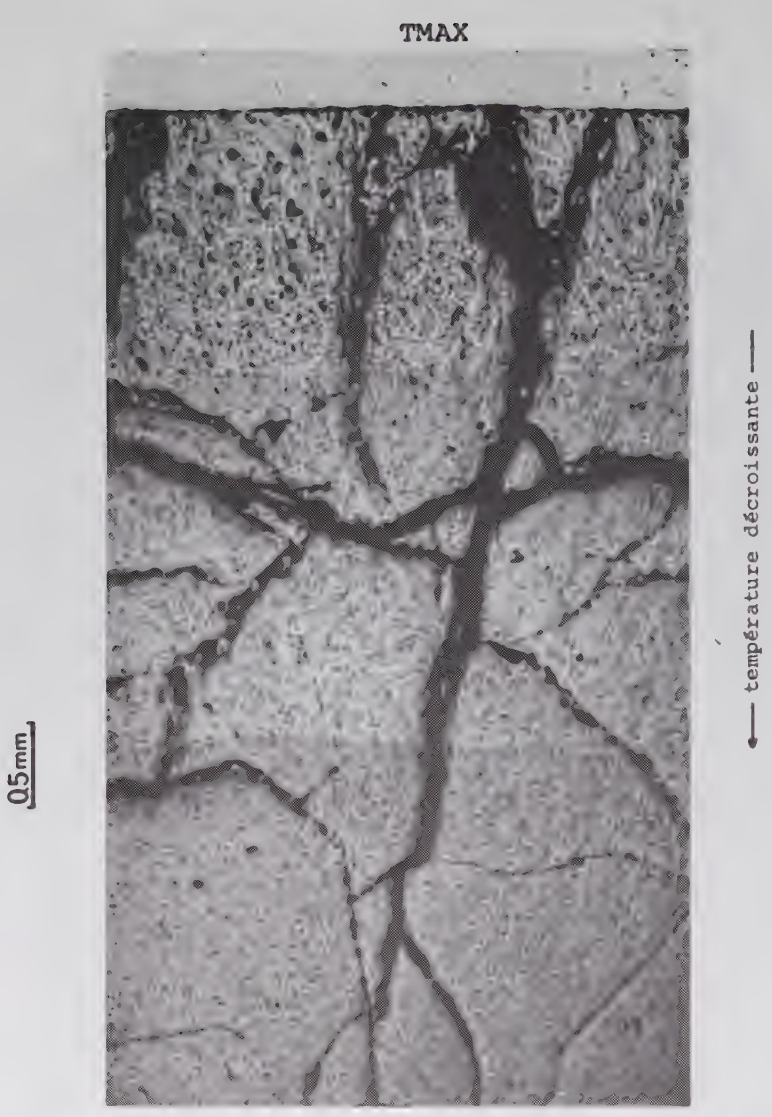
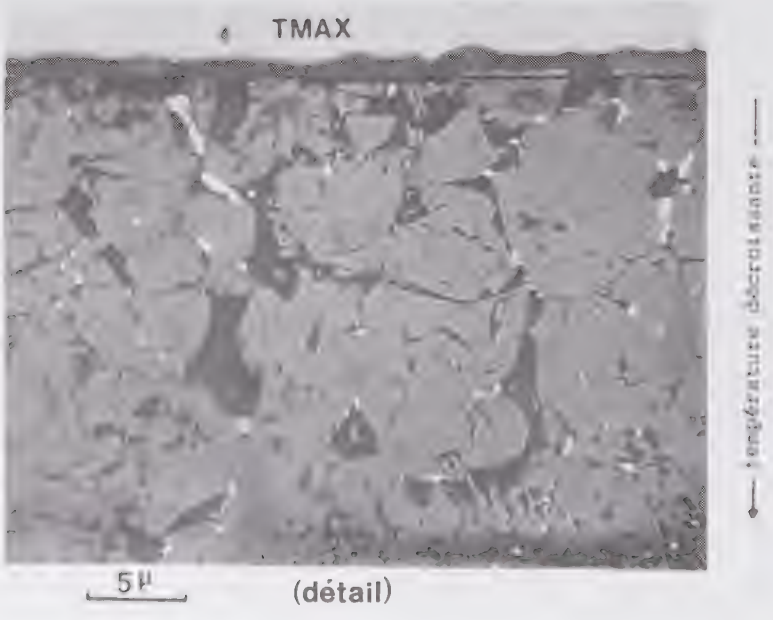

M10
0.82 dth
Ce / U+Ce
max : 0.32₃
0.30
min : 0.22₂
TMAX 2270°C
O/M 1,958
DUREE 6"
120"
température décroissante
X

FIGURE 71



MANIP M15



(détail)

FIGURE 72

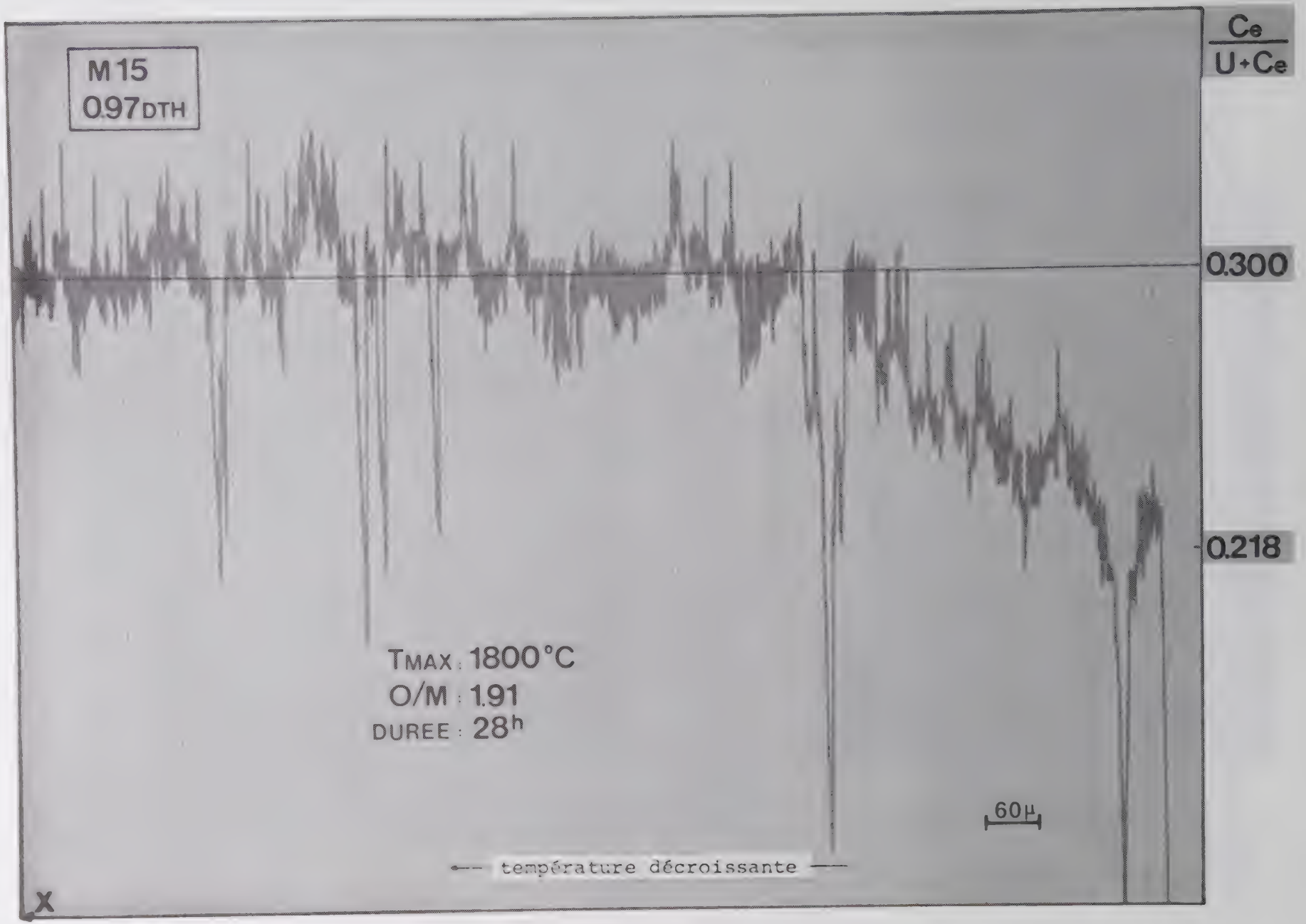
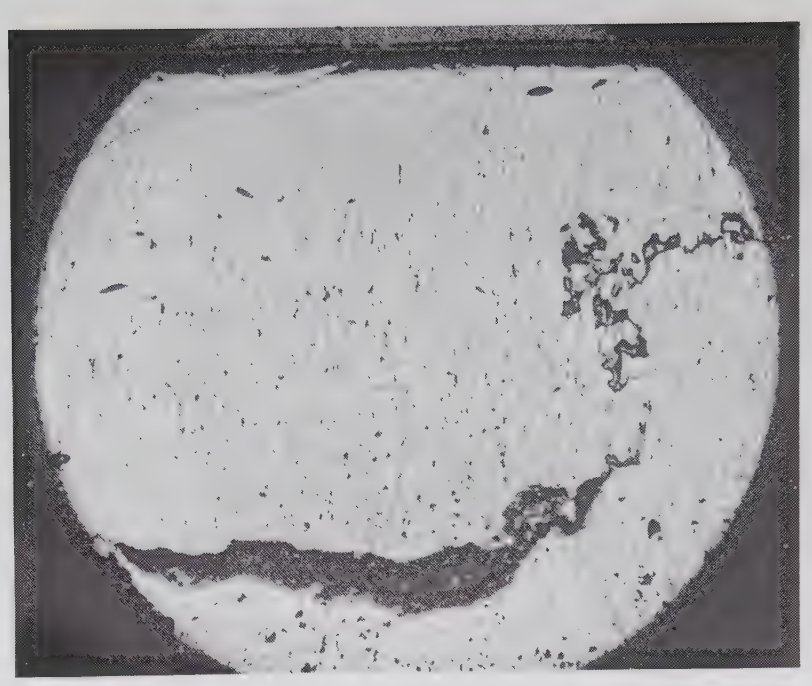

M 15
0.97DTH
Ce / U+Ce
0.300
0.218
TMAX : 1800°C
O/M : 1.91
DUREE : 28h
60µ
température décroissante
X

FIGURE 73

TMAX

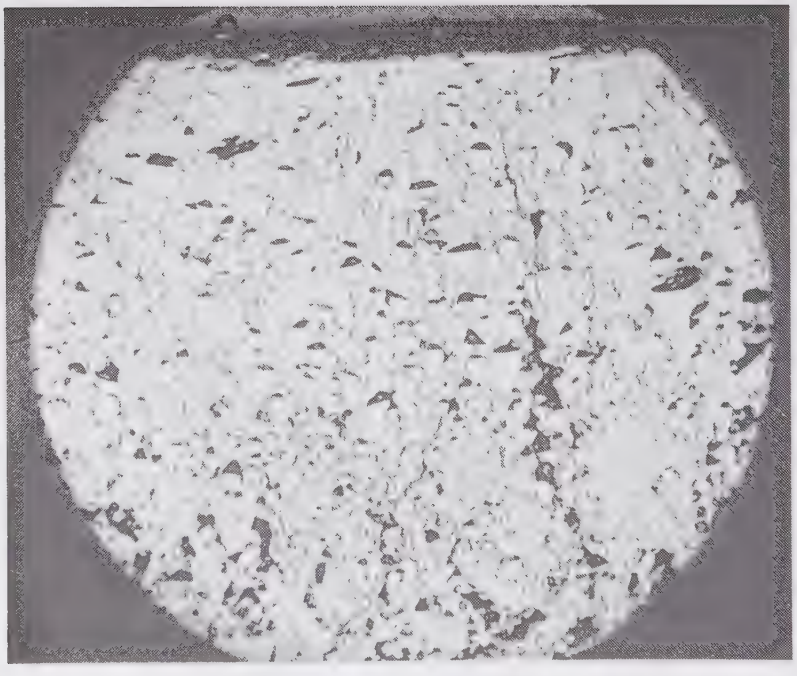


200µ

température décroissante

MANIP. M16

TMAX



200µ

température décroissante

MANIP. M17

FIGURE 74

INFLUENCE DE LA DENSITE

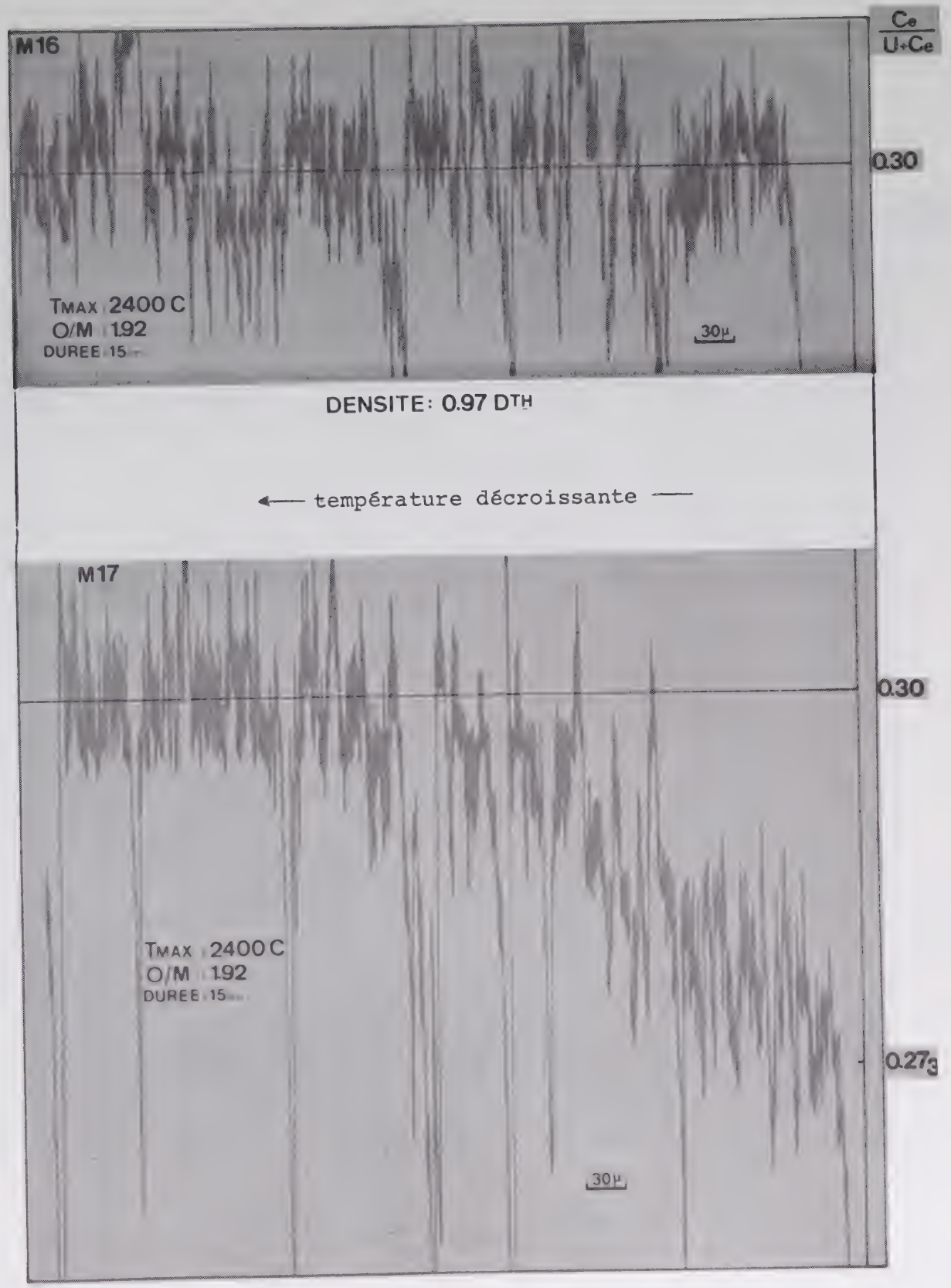


FIGURE 75

TMAX

température décroissante

0,5 mm

MANIP M20

FIGURE 76

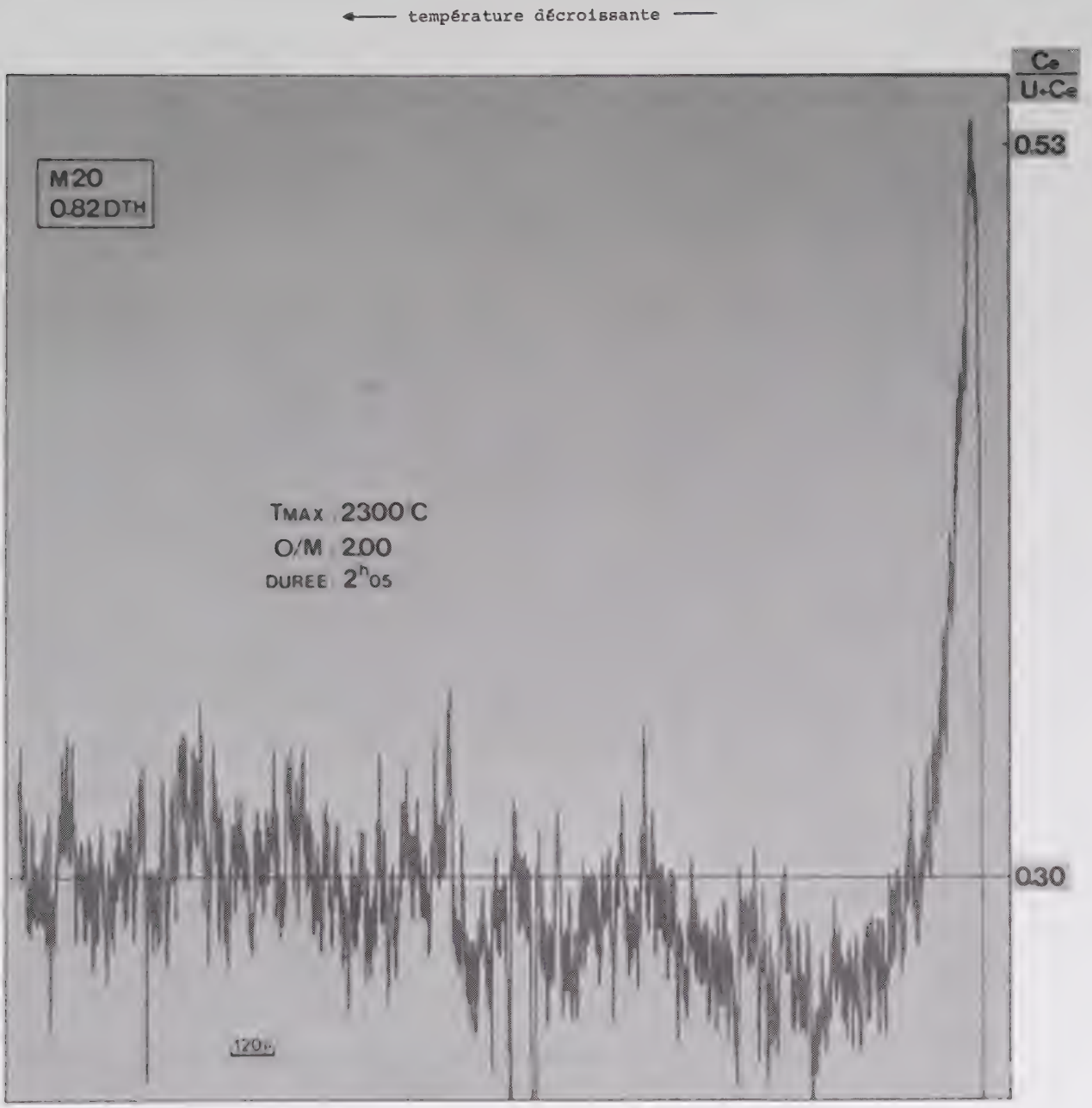

température décroissante
Ce / U-Ce
0.53
0.30
M20
0.82 DTH
TMAX 2300 C
O/M 2.00
DUREE 2h05
120h

FIGURE 77

pondérante dans la cinétique de redistribution : à des températures inférieures à 1800°C, aucune migration n'a été observée pour des durées d'expériences de plusieurs heures alors que pour des températures tendant vers la température de fusion du matériau (Tf ≃ 2800°C) des redistributions importantes sont enregistrées en quelques minutes.

Comme nous le verrons dans la discussion qui suit (chap.IV.4.4.) les cinétiques observées pour différentes températures tendent à accréditer un transport en phase gazeuse, ces dernières étant beaucoup trop rapides pour être compatibles avec le coefficient de diffusion en phase solide $\tilde{D}(UO_2/CeO_2)$.

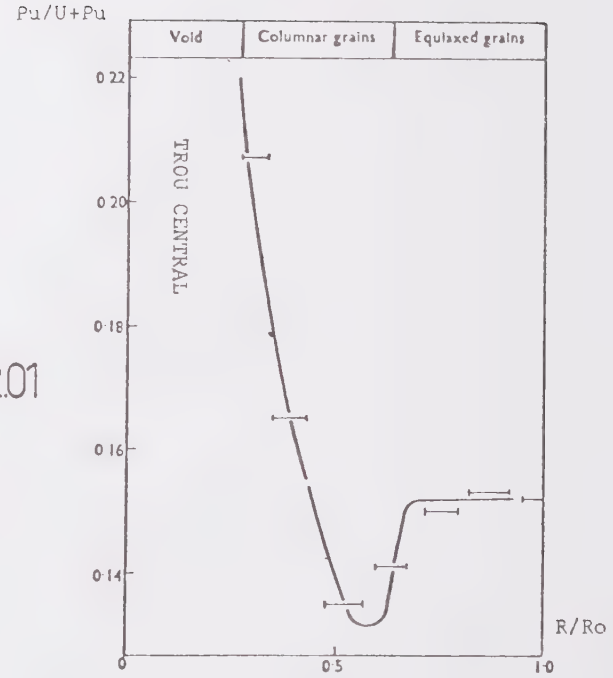
¥ *L'écart à la stoechiométrie* : les résultats résumés dans le tableau précédent indiquent une inversion du sens de la migration des cations suivant la valeur de l'écart à la stoechiométrie moyen. Pour des oxydes très sous-stoechiométriques, on observe un enrichissement en uranium de la zone la plus chaude tandis que dans les expériences près de la stœchiométrie, le profil s'inverse et l'on observe un enrichissement de cette même zone en cérium.

L'influence de l'écart à la stœchiométrie a déjà été remarqué par de nombreux auteurs, en particulier sur des aiguilles de combustible irradié [5, 11, 18, 20, 84], [91-93]. Nous donnons ici pour exemple un certain nombre de profils expérimentaux publiés dans la littérature qui mettent en évidence cette inversion de la redistribution (fig.78 et 79).

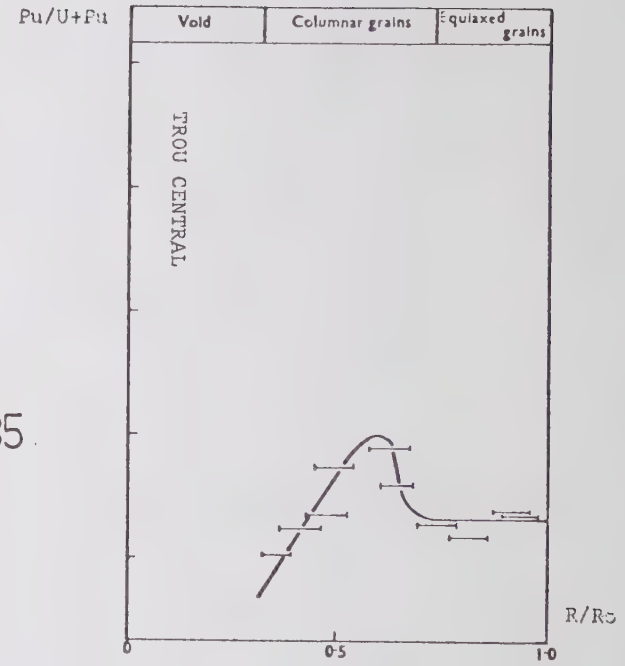
Plusieurs auteurs [5,20,84,92,94,95] à partir des différents résultats publiés ont tracé une corrélation entre l'enrichissement relatif à coeur en plutonium et la valence moyenne de Pu dans l'aiguille. Cette corrélation traduit l'influence du rapport (O/M) puisque la valence VPu est reliée à l'écart à la stœchiométrie x par : $VPu = 4 - \frac{2x}{y}$ pour un $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. (Avec U trétavalent).

Nous avons mis à jour cette courbe en la complétant par les résultats d'irradiation les plus récents (fig.80). Cette dernière est difficilement exploitable sur le plan quantitatif car il est rare de disposer de résultats où tous les paramètres (autre que O/M) soient sensiblement identiques (durée de l'expérience, températures, densité.....) Cependant elle a l'avantage de synthétiser en un seul graphique un bon nombre de résultats expérimentaux et de mettre ainsi en lumière le rôle de l'écart à la stœchiométrie.

O/M= 2.01



O/M= 1.935



exemples de profils de redistribution en pile

FIGURE 78

Référence:

Redistribution of fuel and fission products in irradiated oxide fuel pins

J. I. Bramman, BSc, MInstP, FSA(Scot)*
H. J. Powell, BSc*

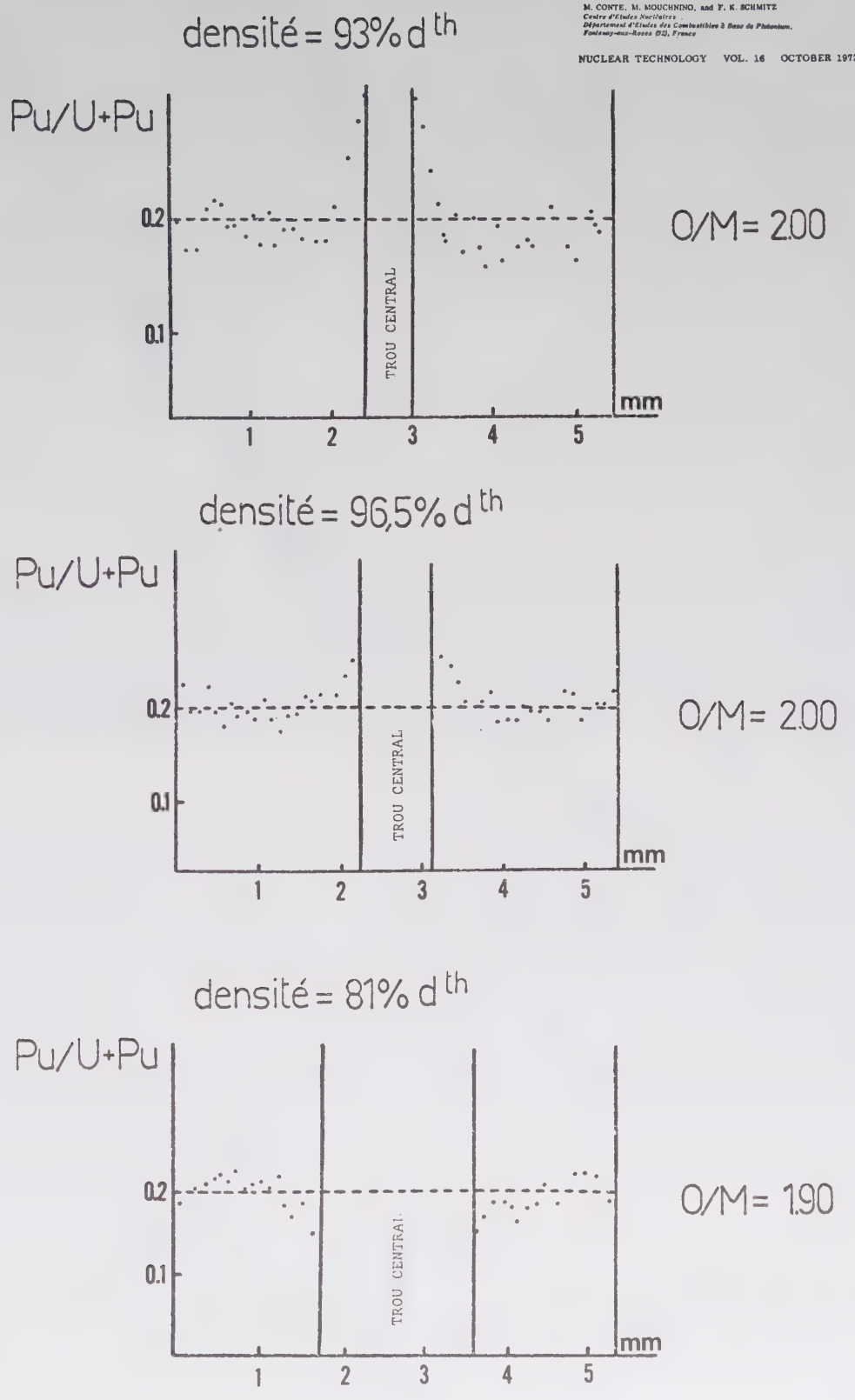
J. Br. Nucl. Energy Soc., 1975, 14, Jan., No. 1, 63–75

Référence:

POSTIRRADIATION OBSERVATIONS OF MIXED OXIDES WITH INITIAL ADDITION OF FISSION PRODUCT ELEMENTS

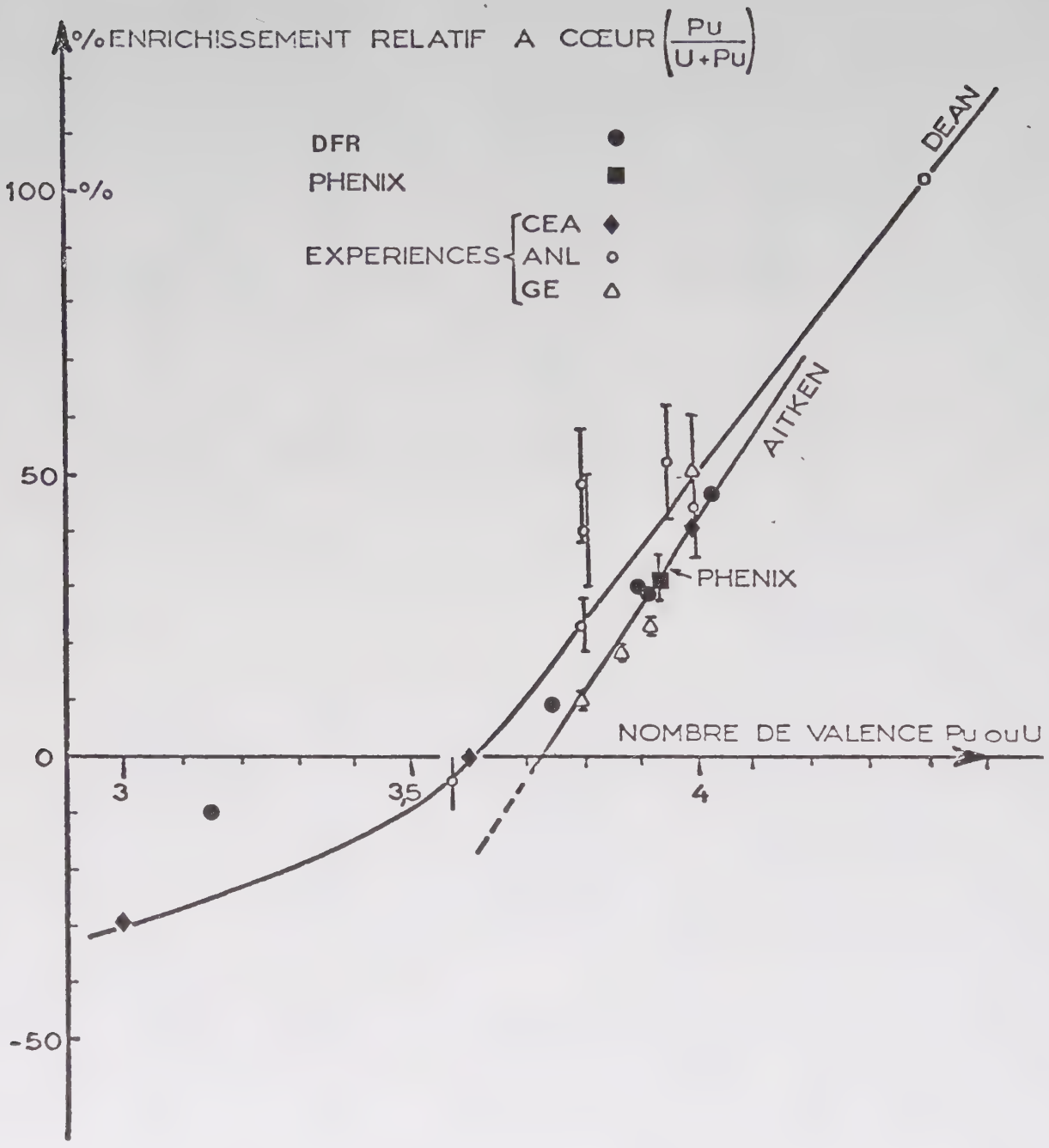
M. CONTE, M. MOUCHNINO, and F. K. SCHMITZ
Centre d'Etudes Nucléaires
Département d'Etudes des Combustibles à Base de Plutonium,
Fontenay-aux-Roses (92), France

NUCLEAR TECHNOLOGY VOL. 16 OCTOBER 1972



exemples de profils de redistribution en pile

FIGURE 79



Corrélation entre le taux d'enrichissement à cœur en plutonium d'un combustible restructuré et le nombre de valence du plutonium.

¥ *Influence de la densité*

Nous avons réalisé deux expériences particulières destinées à mettre en évidence le rôle éventuel de la densité sur la migration des cations (M16 et M17).

Les échantillons utilisés n'étaient pas gainés mais simplement munis d'un couvercle de tungstène à leur partie supérieure, afin d'éviter une volatilisation rapide de matière.

Les deux expériences ont été menées dans des conditions rigoureusement identiques (durée de l'expérience, écart à la stoechiométrie, géométrie, température) excepté la densité initiale du fritté, dont on veut étudier l'influence.

Les profils de redistributions (fig.75) obtenus à la microsonde électronique mettent en évidence le rôle sensible du taux de porosité initiale. En 15 minutes, l'échantillon de densité la plus faible (82 % dth) a déjà subi une redistribution notable alors que celui de forte densité (97%dth) n'a pas évolué.

Il faut noter que dans ces expériences, le bilan de matière est déficitaire, en particulier à cause de l'absence de gainage. Cependant nous avons vérifié que le profil de concentration mesuré n'était pas imputable à une simple évaporation préférentielle du cérium par la surface. En effet, il n'existe pas de gradient de concentration radial, ce qui écarte l'hypothèse de l'évaporation par la surface. D'autre part, la cinétique est trop rapide pour être compatible avec un profil provoqué par l'évaporation d'une surface, quelqu'en soit le flux. De toute façon, ce phénomène n'expliquerait pas lui non plus le rôle joué par la densité. Des observations analogues ont été faites par ADAMSON et AITKEN [84] à partir de résultats de combustibles irradiés.

L'influence de la porosité est également visible entre les expériences M9 et M10, l'échantillon le plus dense ayant une redistribution moindre malgré une température plus élevée et un rapport O/M plus petit.

IV.4.4. Interprétation.

A partir de nos résultats expérimentaux, il est possible d'affirmer que les profils de redistribution observés sont à attribuer à un mécanisme de transport en phase gazeuse et ceci pour plusieurs raisons :

1. Les cinétiques sont trop rapides pour être expliquées par une diffusion en phase solide. Nous avons calculé, à partir des courbes expérimentales et sur la base du modèle de thermomigration en phase solide (chap.III.1) la chaleur de transport Q^* du phénomène. Il s'avère que celle-ci prend des valeurs et des variations qui rendent difficile toute interprétation physique de cette grandeur, allant même jusqu'à changer de signe en fonction de l'abscisse (cf. fig. n° 81). Ceci s'explique par le fait que le coefficient de diffusion en phase solide est trop faible pour rendre compte du phénomène. En effet, le terme de flux qui est à la base de la migration s'écrit $-\tilde{D}\, C(1-C)\, Q^* \frac{\nabla T}{RT^2}$; si $\tilde{D}$ est faible, le profil étant cependant assez prononcé, la description de ce dernier par le modèle conduit nécessairement à choisir des valeurs de Q^* irréalistes.

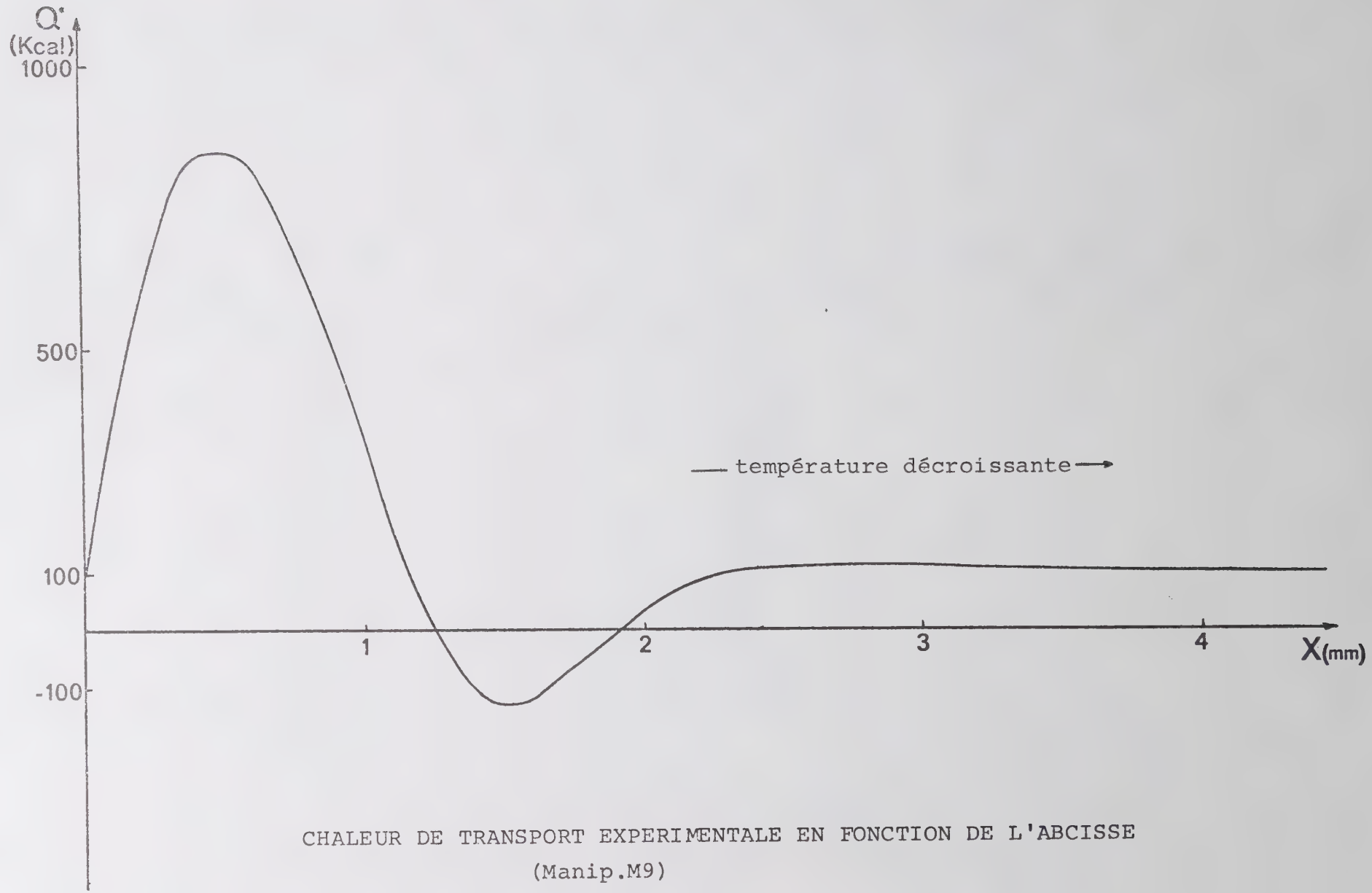
2. D'autre part, la thermomigration en phase solide n'explique pas l'influence de la densité, ni l'inversion de profil (qui se traduirait par une inversion du signe de Q^*) de part et d'autre du (O/M) de "*congruence*". En effet, la congruence correspond à une certaine relation entre les valeurs des pressions partielles des différentes espèces gazeuses et n'a aucune répercussion au niveau thermodynamique pouvant entraîner un changement de signe de la chaleur de transport.

3. Par contre, l'influence de la densité et du (O/M) est tout à fait significative d'un phénomène gazeux lié aux pressions partielles des différentes espèces.

Le modèle décrit plus haut (chap.III.2) rend compte de manière très satisfaisante de l'influence de ces deux paramètres.

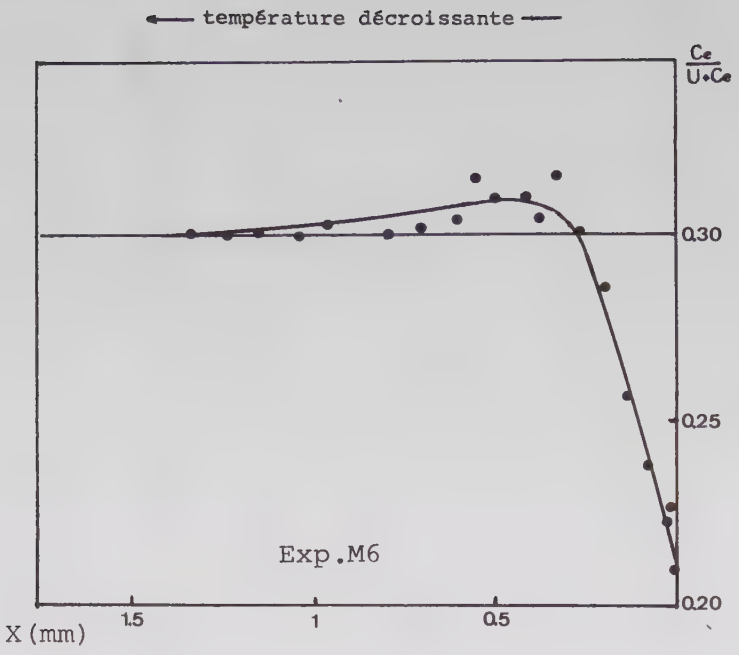
Les comparaisons quantitatives sont plus délicates car, comme nous l'avons déjà signalé, le programme utilise les valeurs des pressions partielles correspondant à $(UPu)O_2$ et non $(UCe)O_2$.

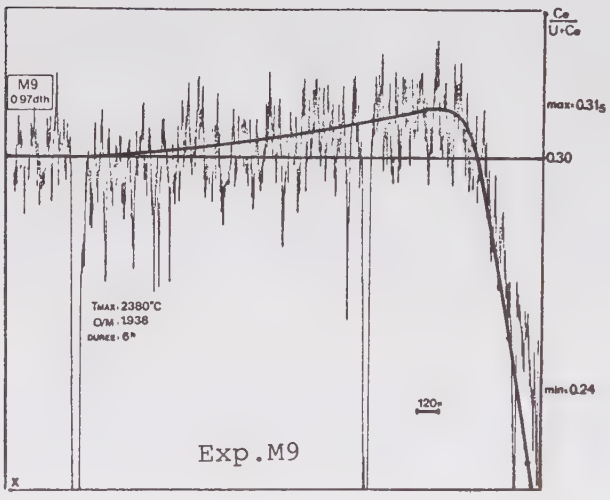
Cependant, on a déjà noté que les comportements thermodynamiques d'$(UPu)O_2$ et $(UCe)O_2$ étaient analogues et quantitativement assez proches. Il est donc positif de constater que les profils calculés par le modèle décrivent également d'un point de vue quantitatif les courbes expérimentales tant sur le plan de la longueur de la zone affectée par la redistribution (cinétique) que de la valeur des enrichissements ou appauvrissements mesurés (fig.82).

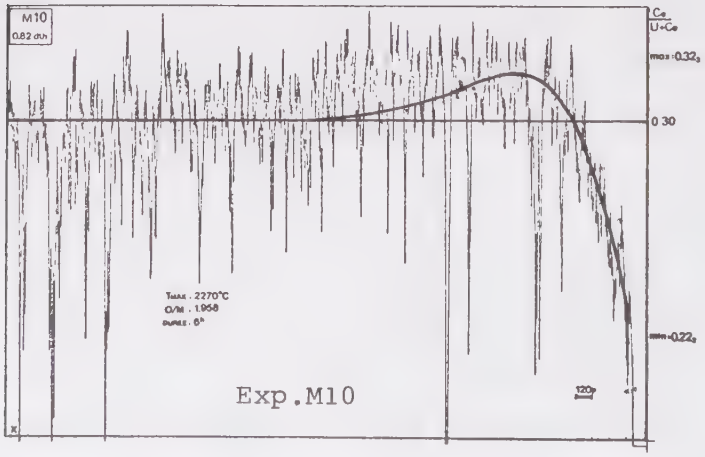


CHALEUR DE TRANSPORT EXPERIMENTALE EN FONCTION DE L'ABCISSE
(Manip.M9)

FIGURE 81







COMPARAISON ENTRE LE MODELE DE MIGRATION EN PHASE GAZEUSE ET L'EXPERIENCE

(Courbes théoriques en trait plein)

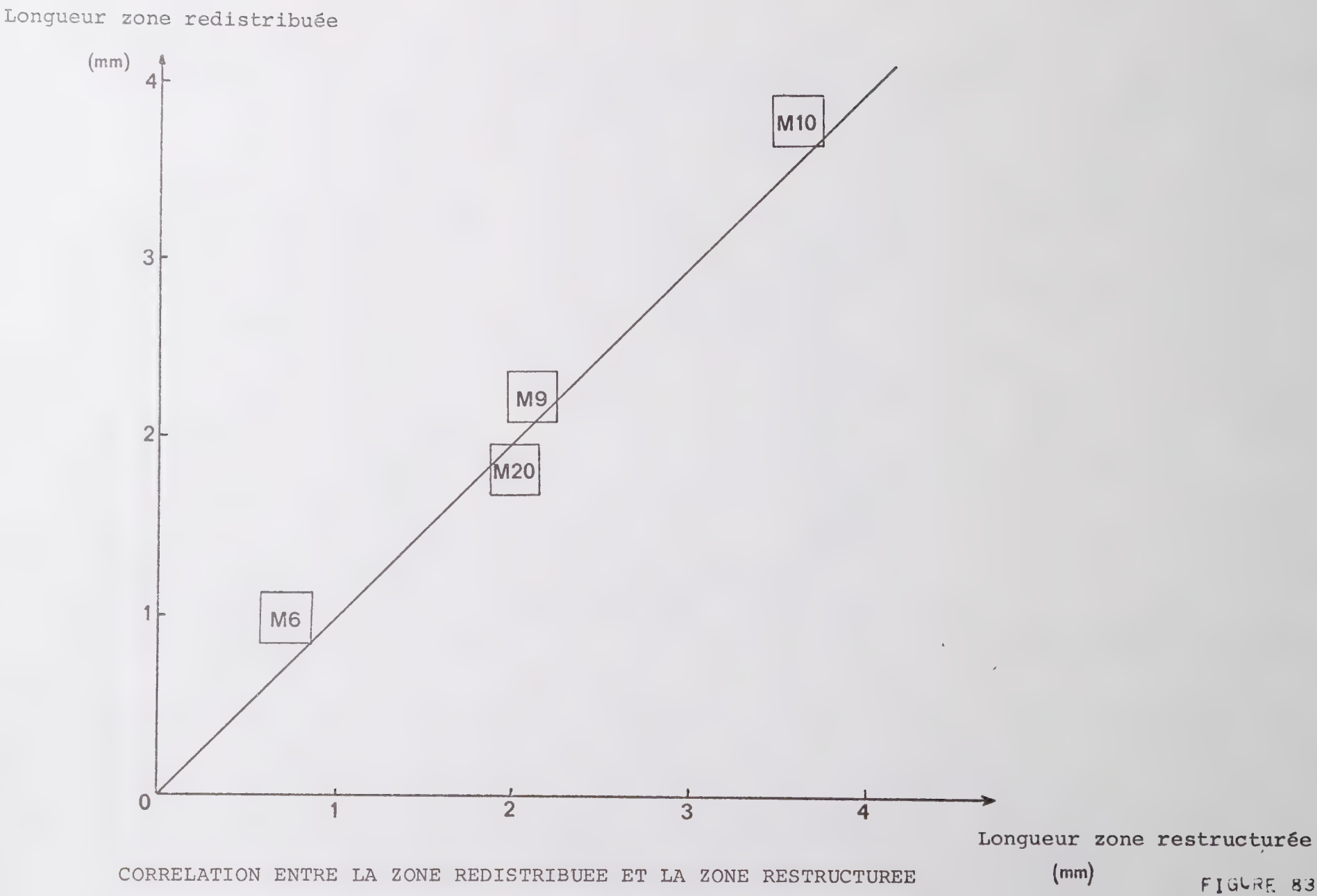
FIGURE 82

(N.B. Le profil de rapport (O/M) choisi découle des équations de la thermomigration de l'oxygène en phase solide. Il correspond à un $\overline{\Delta G_{O_2}}$ linéaire, de la forme $\overline{\Delta G_{O_2}} = A + B.T$. La valeur de A, identique pour les trois exemples, a été prise égale à - 90 kcal. La valeur de B est déterminée dans chaque cas à partir du rapport (O/M) moyen et du profil des températures).

Un dernier point à signaler également révélateur d'un mécanisme en phase gazeuse est la corrélation qui semble exister entre la longueur de l'échantillon affectée par la redistribution et la longueur de la zone restructurée (déterminée à partir des micrographies). Voir figure n° 83.

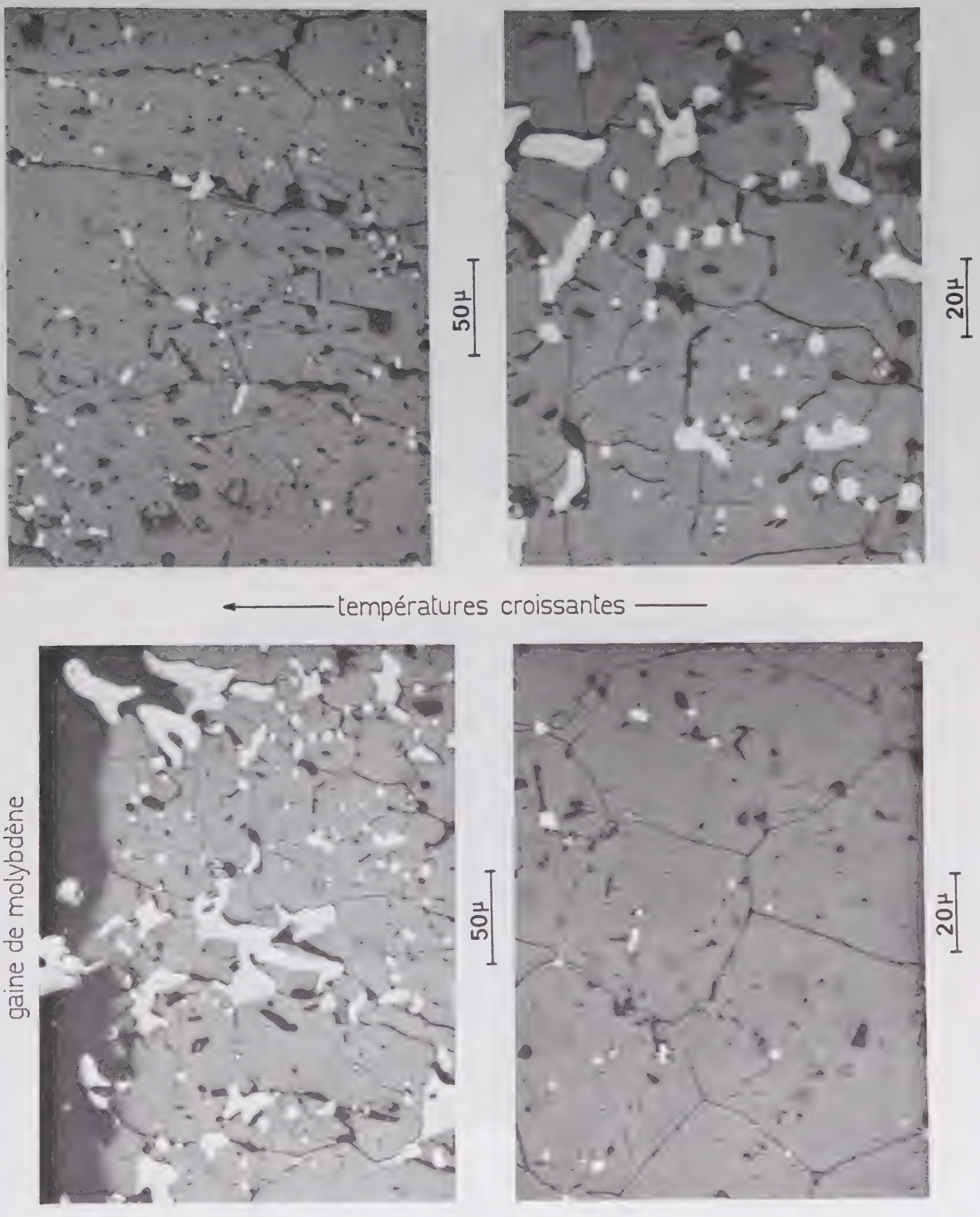
Ainsi, il est clair qu'un oxyde mixte fritté soumis à un fort gradient thermique est le siège d'une redistribution de ses constituants par la phase gazeuse. Quels sont alors les chemins empruntés par ces flux de vapeur à l'intérieur du matériau ? Il semble tout d'abord qu'il faille écarter la migration des pores lenticulaires comme cause de la redistribution : expérimentalement, il n'a jamais été possible de mettre en évidence une différence de concentrations en cations U et Ce entre les faces avant et arrière d'un pore lenticulaire, ce qui laisse à penser que les gradients de concentration éventuels se rééquilibrent par diffusion superficielle dans le pore. D'autre part, nous mesurons également des profils de redistribution dans des échantillons d'oxyde mixte en l'absence de grains colonnaires (oxydes denses et/ou température "faible" - voir expériences A1, M9, M15. Sur le plan théorique, en supposant tout de même que le pore pousse devant lui une vague de matière enrichie en l'un des cations, on a vu que les calculs conduisent à des résultats quantitativement trop faibles [80].

Il faut donc convenir qu'il est nécessaire de reconsidérer notre conception d'un oxyde fritté et qu'à haute température, son caractère globalement "*poreux*" prend le pas sur celui de solide continu. Expérimentalement, on constate sur nos échantillons une migration importante et en profondeur du molybdène de la gaine le long du gradient thermique (fig.84 à 87). Cette migration prouve que les chemins existent réellement à l'intérieur de l'oxyde pour un transfert de vapeur. De plus, on constate là encore que la profondeur de pénétration du molybdène est sensiblement égale à la longueur de la zone d'oxyde restructurée, ce qui tend à prouver, comme pour la migration des cations, que l'ensemble de ces phénomènes forme un tout intimement lié et caractéristique d'un phénomène de transport en phase gazeuse.



CORRELATION ENTRE LA ZONE REDISTRIBUEE ET LA ZONE RESTRUCTUREE

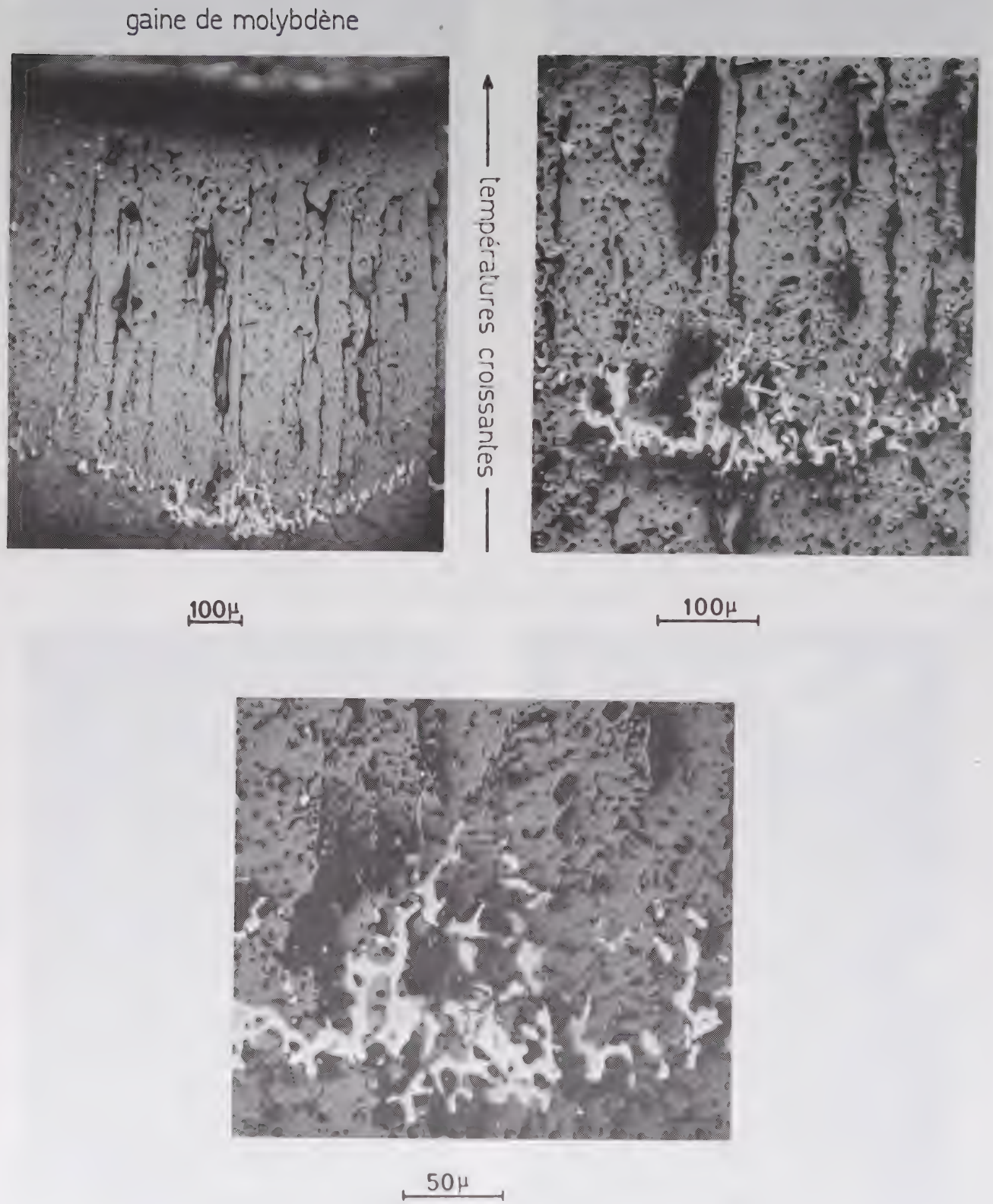
FIGURE 83



migration du molybdène de la gaine

dans l'échantillon sous gradient thermique

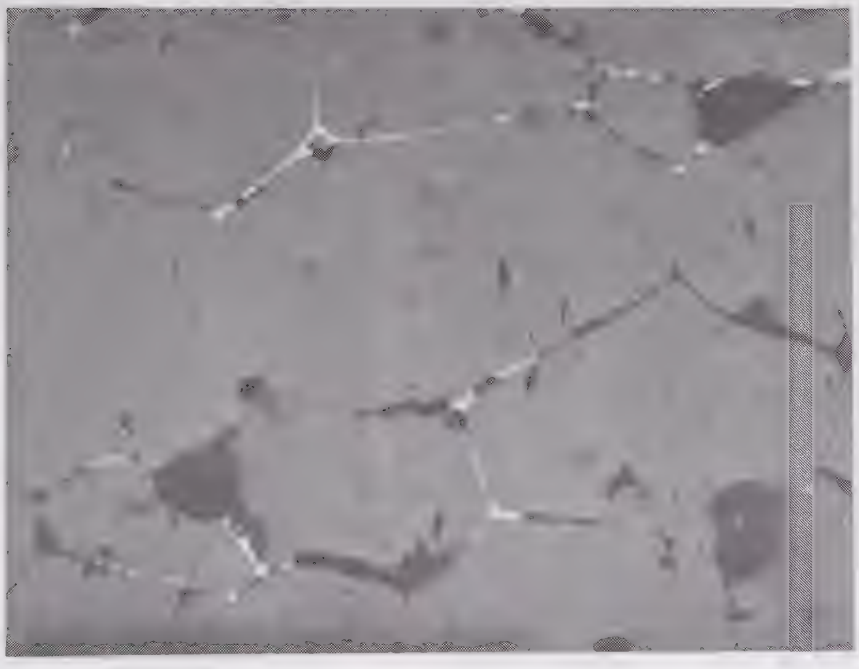
FIGURE 84



migration du molybdène de la gaine
dans l'échantillon sous gradient thermique

FIGURE 85

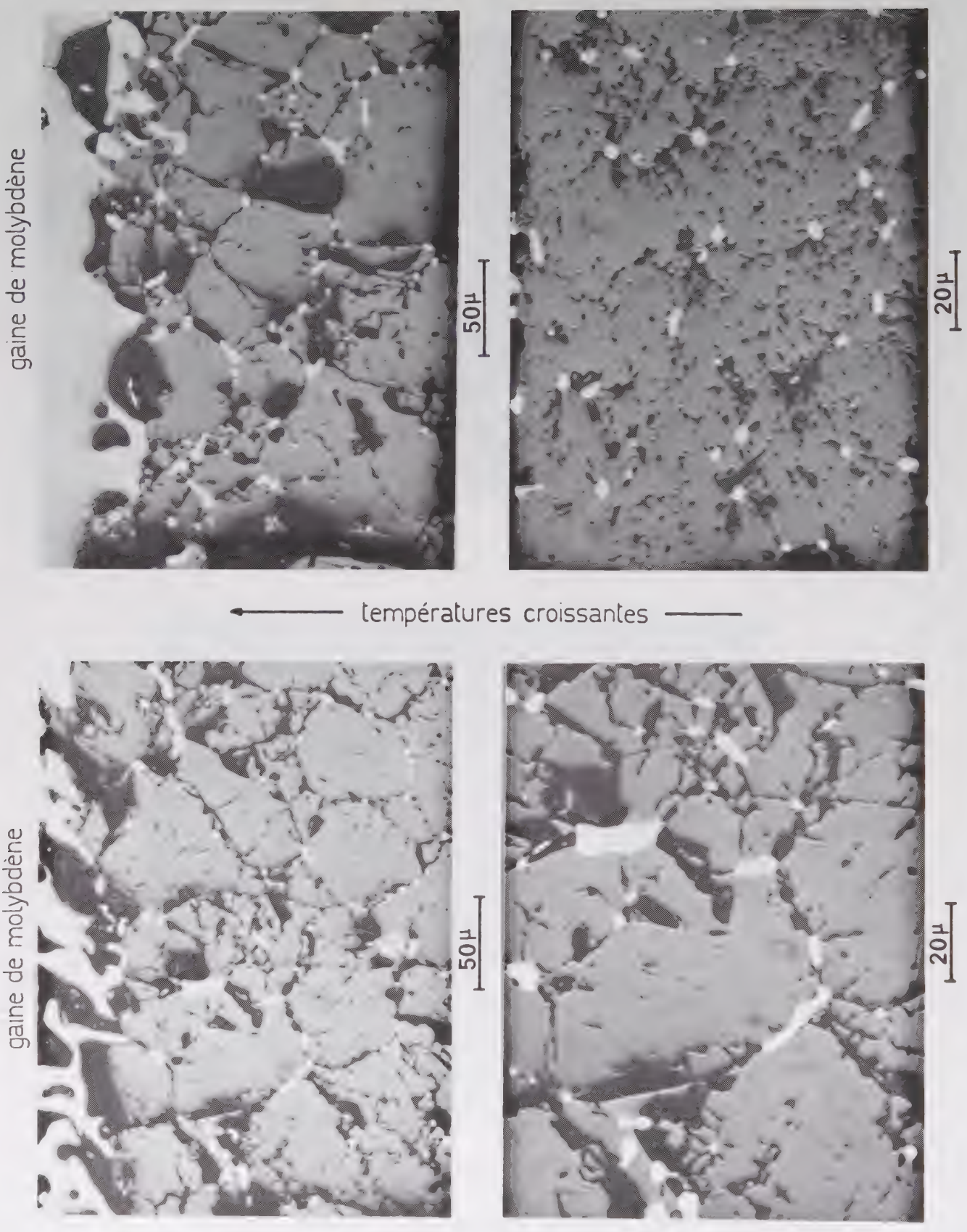
50µ



20µ

migration du molybdène de la gaine
dans l'échantillon sous gradient thermique

FIGURE 86



migration du molybdène de la gaine

dans l'échantillon sous gradient thermique

FIGURE 87

S'il est possible d'affirmer l'existence d'un transport par évaporation-condensation, ceci n'interdit pas de penser qu'il puisse exister simultanément une thermomigration en phase solide. Simplement, celle-ci serait beaucoup plus lente et dans un premier stade, totalement occultée par le phénomène en phase gazeuse.

La réponse à la question de l'existence ou de la non-existence d'un effet SORET dans $(UPu)O_2$ ne peut donc être apportée que par des expériences de longues durées : en effet, le comportement du modèle en phase gazeuse traduit bien qu'au bout d'un certain temps, l'essentiel de la porosité a été drainée vers la surface chaude. Le processus arrive alors à saturation et l'évolution ultérieure des profils de concentration correspond à un retour progressif à l'équilibre chimique par diffusion en phase solide.

Par contre, s'il existe un effet SORET, l'évolution ultérieure des profils ne tendra plus vers l'état initial mais vers un état stationnaire dépendant de la chaleur de transport Q^*.

Les seules expériences de longues durées à notre disposition sont les irradiations dont les résultats sont publiés dans la littérature, d'où l'intérêt d'appliquer le modèle d'évaporation-condensation à ces nouvelles conditions.

V . APPLICATION AU COMBUSTIBLE $(UPu)O_2$ EN PILE.

V.1. MODELE DE REDISTRIBUTION EN PHASE GAZEUSE.

Le programme de calcul de migration en phase gazeuse décrit précédemment a été adapté aux nouvelles conditions géométriques (coordonnées cylindriques). Ceci entraîne notamment une modification de l'expression des équations de conservation de matière :

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} J(r,t) - \frac{J(r,t)}{r}$$

Dans le calcul par éléments finis, les tranches d'épaisseur Δz sont donc remplacées par des couronnes d'épaisseur Δr.

La structure du programme reste la même que précédemment (voir Annexe 5). Le profil des températures est désormais parabolique, entre la température à coeur notée T_{max} et la température de surface, notée T_{min}, soit $T(r) = T_{max} - k\, r^2$, avec $k = \dfrac{T_{max} - T_{min}}{r^2_{max}}$

La porosité migrant vers le centre du cylindre, il y a formation d'un trou central, ce qui altère sensiblement le régime thermique. Si r_o est le rayon du trou central, on peut calculer la courbe T(r) correspondant. On aura alors :

$$T(r) = T_{max} + 2\,k\,\left(r_o^2\,\mathrm{Log}\left(\frac{r}{r_o}\right) - \frac{r^2}{r}\right)$$

Le profil de concentration d'oxygène choisi correspond à un modèle de migration en phase solide. Si x est l'écart à la stœchiométrie $(x = 2 - \frac{O}{M})$, ce profil est défini par :

$$(1)\quad \mathrm{Log}\, x = \frac{Q^*}{RT} + B \quad [99, 100, 101]$$

où Q^* est la chaleur de transport caractéristique du phénomène. Celle-ci varie en fonction du rapport $(\frac{O}{M})$ moyen de l'échantillon.

Nous avons retenu, pour décrire cette variation, la relation expérimentale de SARI et SCHUMACHER [101].

$$Q^*_{cal} = -9.45 \times 10^5 + 5.66 \times 10^5\, V_{Pu} - 8.5 \times 10^4\, V^2_{Pu},\quad (3.2 < V_{Pu} \leqslant 4)$$

où V_{Pu} est la valence du plutonium. La valeur de Q^* décroît avec V_{Pu} et

semble s'annuler quand le plutonium tend vers l'état trivalent. La constante B se détermine, pour un profil thermique donné, en fonction du rapport $(\frac{O}{M})$ moyen.

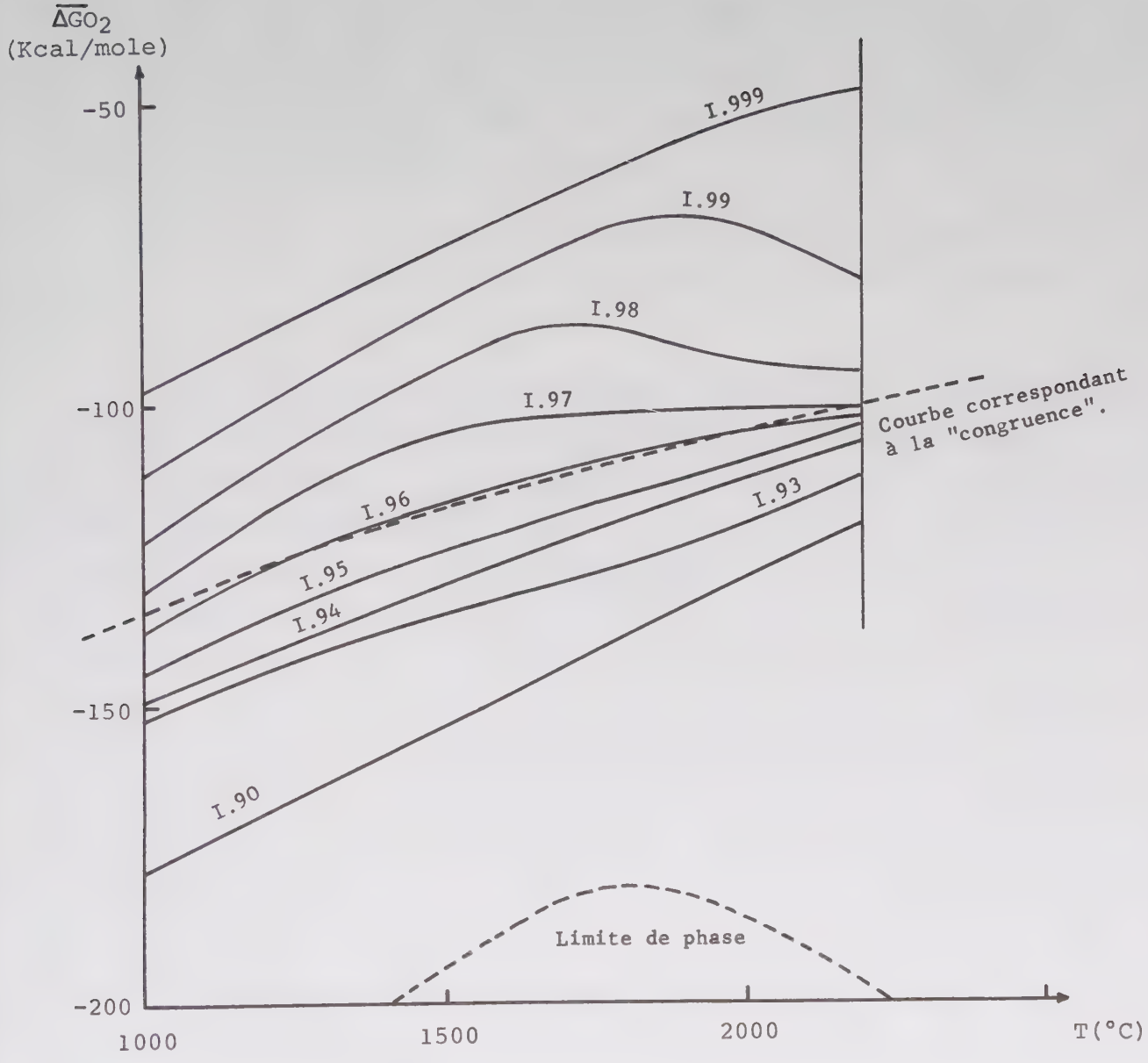
Pour un profil T(r) parabolique on obtient :

$$B = \mathrm{Log}\left[\frac{(T_{max} - T_{min})\ (2 - (\frac{O}{M})_{moy.})}{\int_{T_{min}}^{T_{max}} \exp \frac{Q}{RT}\ dT}\right]$$

La description la plus exacte possible de la redistribution de l'oxygène est excessivement importante car elle conditionne la valeur des pressions partielles des différentes espèces gazeuses et donc l'amplitude et le sens de la migration des cations.

Nous avons tracé (fig.88) le profil de $\overline{\Delta G}_{O_2}$ dans le combustible ($\overline{\Delta G}_{O_2} = f(T)$) déduit de (1) ($T_{max} = 2200°C$, $T_{min} = 1000°C$) pour différentes valeurs du rapport $(\frac{O}{M})$ moyen, ainsi que la courbe correspondant à la "congruence" pour un $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$. On peut constater que l'inversion théorique du profil de redistribution des cations, pour ces conditions de températures, se situe vers $(\frac{O}{M})$ moyen = 1.96 - 1.97. Pour des températures T_{max} et T_{min} différentes, cette valeur évolue. Par exemple, pour T_{max} = 2500°C et T_{min} = 1000°C, la "congruence" se situe aux alentours de $(\frac{O}{M})_{moy.}$ = 1.93.

Il faut noter que cette valeur n'est pas déterminée avec une grande précision car d'une part elle est affectée par l'incertitude sur le calcul des pressions partielles, d'autre part également par l'incertitude sur l'allure du profil d'oxygène, le modèle $\mathrm{Log}\ x = \frac{Q}{RT} + B$ étant semi-empirique.



REDISTRIBUTION DE L'OXYGENE SOUS GRADIENT THERMIQUE:profil radial $\overline{\Delta GO_2}=f(T)$ dans une aiguille $(UPu)O_{2-x}$ (Pu/U+Pu=20%) selon le rapport (O/M) moyen.(pour Tmax=2200°C et Tmin=1000°C)

FIGURE 88

7.2. PROBLEME DE LA DENSIFICATION ET DE LA FORMATION DU TROU CENTRAL.

Contrairement au cas traité au chapitre III-2 (géométrie uni-directionnelle) où le gradient thermique était linéaire, la distribution parabolique des températures conduit à un gradient thermique nul à coeur et très faible dans la zone centrale de l'aiguille combustible, sur un rayon de plusieurs centaines de microns. Ainsi, la porosité affluant vers le centre se trouve considérablement ralentie dans cette zone et s'accumule sans pouvoir déboucher au centre et former le trou central.

Il s'ensuit, d'après le modèle, une dédensification excessive de la région centrale de l'aiguille, qui ne correspond pas à la réalité observée dans les examens de combustibles irradiés.

Cette difficulté s'est présentée pour tous les auteurs qui se sont intéressés à la modélisation des phénomènes d'évaporation-condensation en pile [78, 84, 98, 102, 103, 104]. Certains ont tourné la difficulté en modifiant explicitement ou non, le profil thermique pour éviter l'annulation du gradient à coeur. Une autre solution également employée consiste à se fixer une densité minimale admissible en-dessous de laquelle on regroupe les pores dans le trou central. Cette méthode est plus satisfaisante, traduisant une sorte de coalescence de la porosité, quand celle-ci devient trop importante dans un volume donné, mais n'explique pas que la densification à coeur atteigne des valeurs bien supérieures à la densité minimale. MEYER [78] a proposé un phénomène de frittage à haute température. La densification suit une loi $\frac{d(\rho/\rho_{th})}{dt} = \alpha\ (T)\ (1 - \rho/\rho_{th})$ où $\alpha(T)$ dépend de la température et suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de l'ordre de celle du phénomène de diffusion en phase solide : $\alpha\ (T) = \beta \exp\ (-\frac{\Delta E}{RT})$. Sur le plan du calcul, cette solution est celle qui traduit le mieux la formation du trou central mais elle pêche sur le plan physique car elle implique qu'en chauffant un cylindre de combustible gainé en conditions isothermes, on aurait également un trou central, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Pour notre part, nous avons retenu cette loi de densification mais en la considérant simplement comme une expression empirique valable pour le combustible sous gradient thermique et non comme décrivant un réel phénomène de frittage. Ainsi que MEYER le note [78], cette loi conditionne en grande partie la formation du trou central, indépendamment de tout transport en phase gazeuse.

Si l'on considère que la fonction α (T) choisie par MEYER est correcte, le phénomène de densification introduit donc un paramètre ajustable, le terme pré-exponentiel β, qui traduit la vitesse à laquelle a lieu cette densification.

V.3. COMPARAISON DU MODELE ET DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Le but n'est pas d'entreprendre ici une comparaison détaillée entre un modèle et un certain nombre de résultats d'irradiation, tel que cela a pu être fait par ailleurs [105].

Nous avons simplement regardé dans des cas généraux les résultats prévus par le modèle décrit ci-dessus et essayé d'en tirer des conclusions, compte-tenu des observations expérimentales existantes.

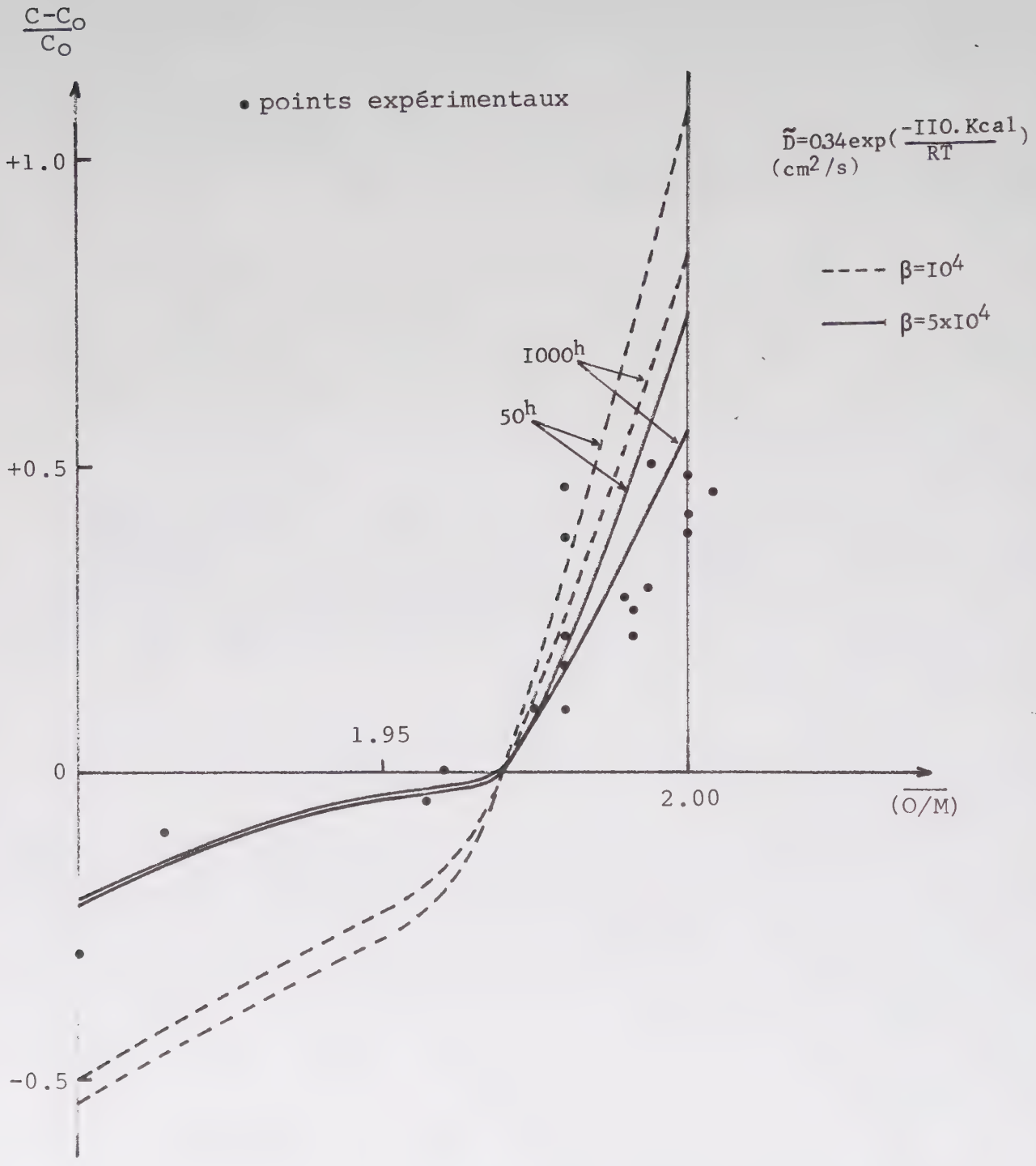
Les figures suivantes (fig.89 et 90) montrent la variation théorique de l'enrichissement relatif à coeur en Plutonium en fonction de l'écart moyen à la stœchiométrie pour un $(UPu)O_{2-x}$ (Pu/(U+Pu) = 20 %, densité = 95 % d^{th}, T_{max} = 2200°C et T_{min} = 1000°C), pour deux vitesses de densification (correspondant à $\beta = 10^4$ et $\beta = 5 \times 10^4$ S.I.) et pour différentes durées d'irradiation (50 h, 1000 h).

La figure 89 utilise un coefficient d'interdiffusion des cations $\tilde{D}_{UPu} = 0.34 \exp\left(\frac{-110\ Kcal}{RT}\right)$ et la figure 90, $\tilde{D} = 0.34 \exp -\left(\frac{97.3\ Kcal}{RT}\right)$. Ces deux valeurs, proposées par BOBER et SCHUMACHER [21] sont dans un rapport environ égal à 10, ce qui correspond à l'incertitude actuelle sur la connaissance de ce coefficient de diffusion.

La figure 91 donne un exemple de profil de redistribution prévu par le modèle ainsi que l'évolution du diamètre du trou central.

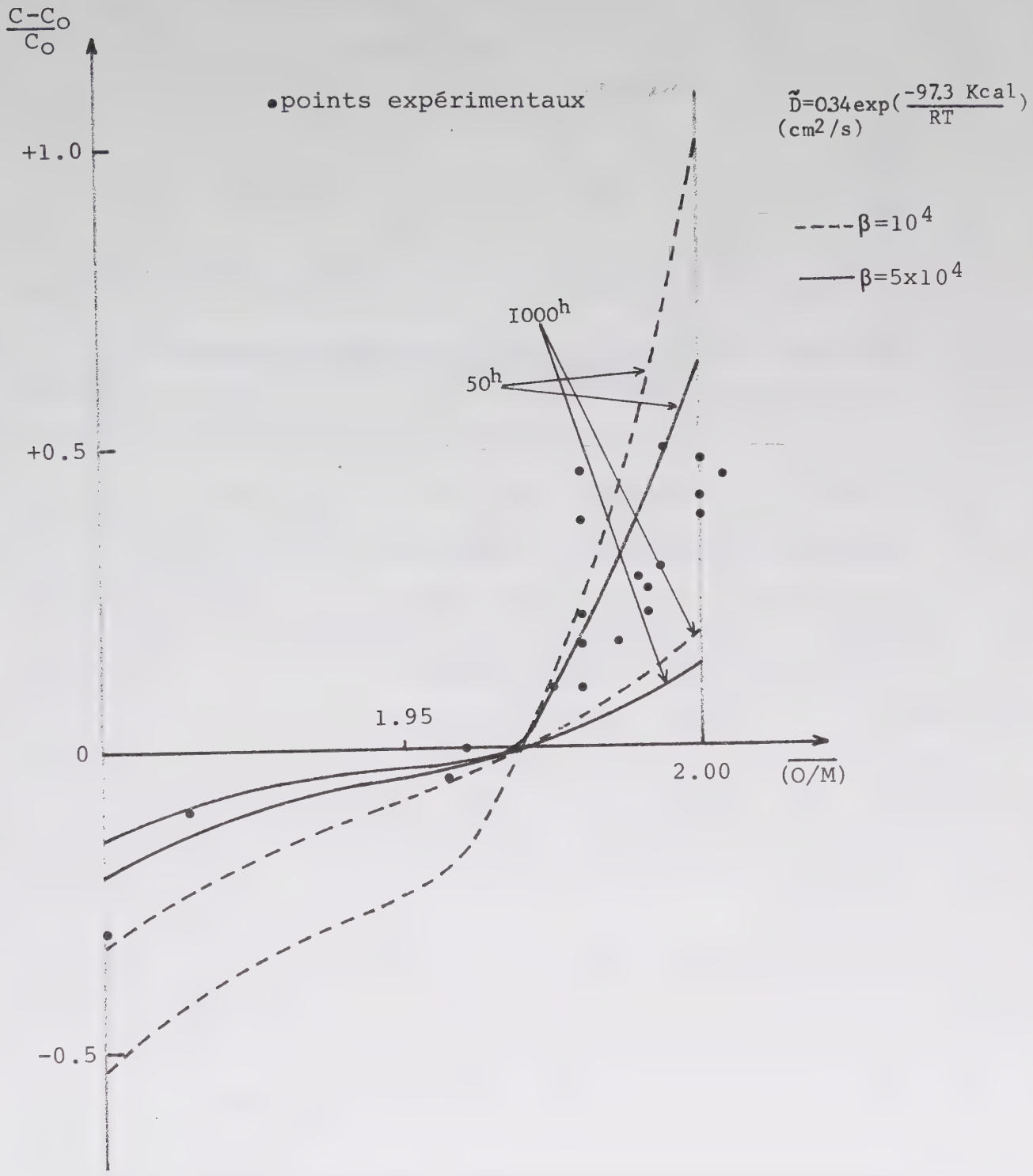
On remarque (fig.89 notamment) qu'il est possible d'obtenir un accord satisfaisant entre les courbes théoriques et les points expérimentaux, et ceci sans faire intervenir l'effet SORET. A ce sujet, il faut cependant préciser que les points expérimentaux correspondant à des conditions d'irradiation différentes (régime thermique, taux de combustion, densité.....) il serait illusoire d'espérer un accord total entre ces points et les courbes théoriques qui elles, sont calculées pour des conditions "moyennes".

Sur ces courbes, on note d'autre part que l'enrichissement en plutonium à coeur prévu par le modèle (pour des $(O/M)_{moy.} > 1.96$) est bien plus important que l'appauvrissement correspondant (pour des $(O/M)_{moy.} < 1.96$). Ceci peut expliquer que dans les irradiations à faible rapport (O/M), on ne remarque que rarement le profil de redistribution des cations. Ce point est renforcé par le fait que les aiguilles à faible (O/M) ont un régime thermique plus élevé (à cause de la dégradation de la conductibilité thermique avec l'écart à la stœchiométrie [106]). Dans ce cas, d'une part la vitesse de

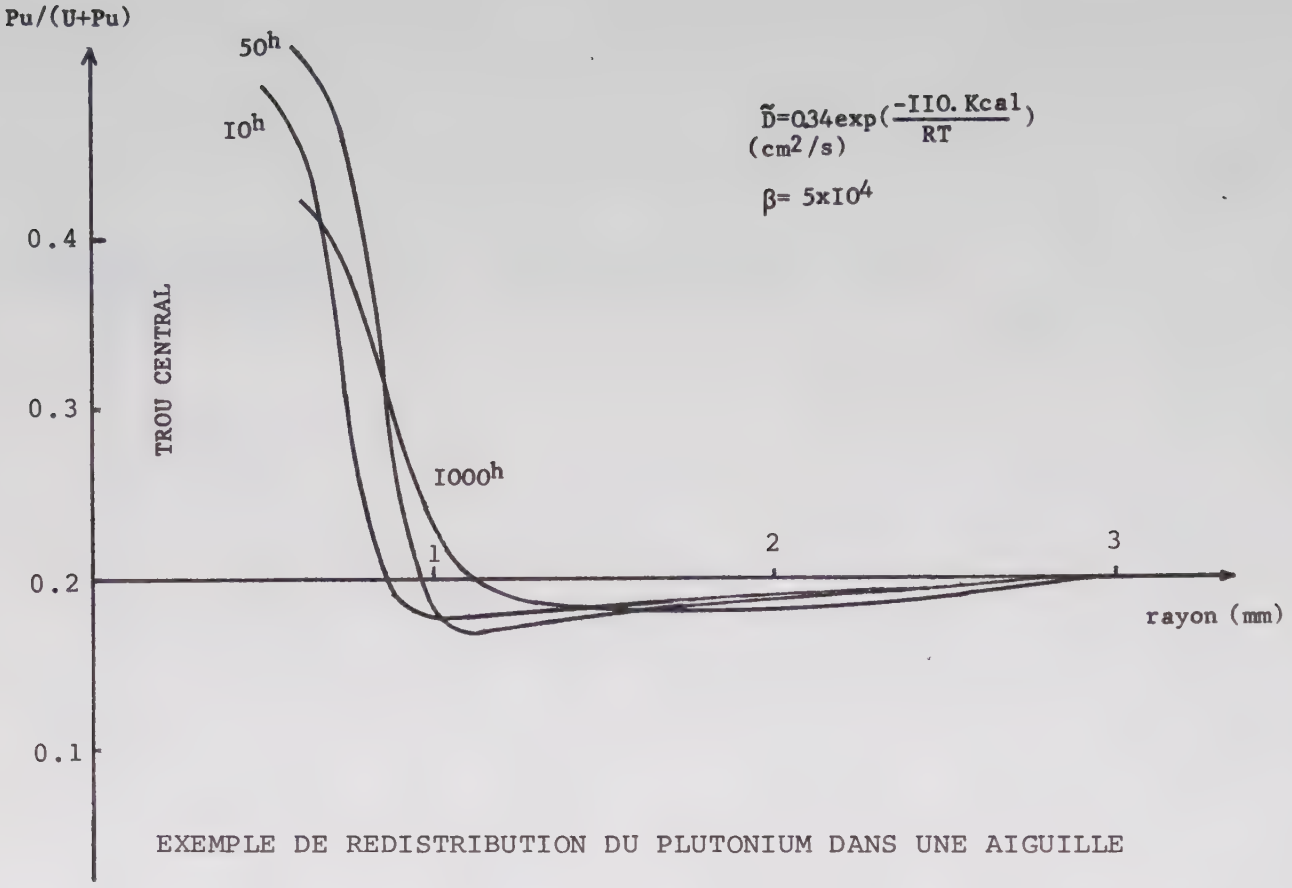


ENRICHISSEMENT RELATIF A COEUR EN PLUTONIUM EN FONCTION DE L'ECART MOYEN A LA STOECHIOMETRIE.(modèle en phase gazeuse). INFLUENCE DE LA VITESSE DE DENSIFICATION(paramètre β)ET DU TEMPS($t=50^h$,$t=1000^h$)

FIGURE 89

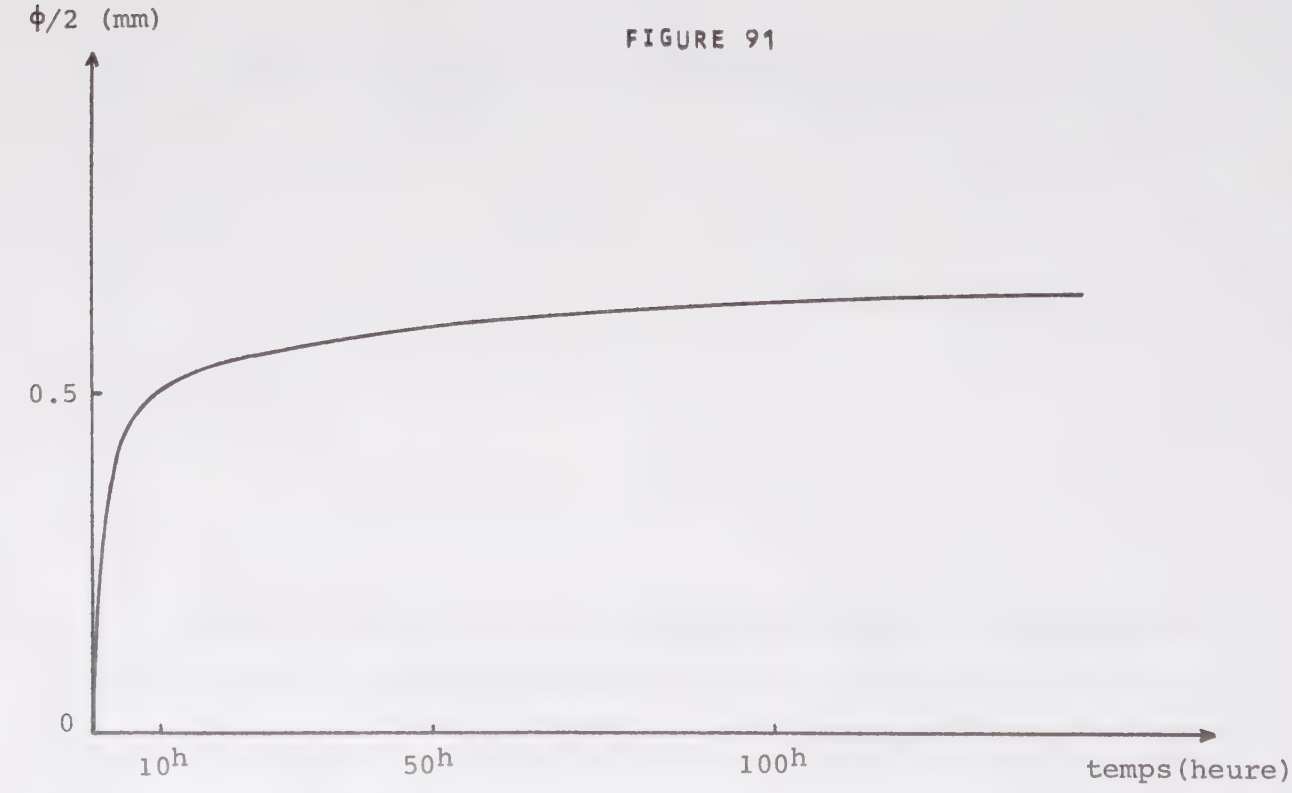


ENRICHISSEMENT RELATIF A COEUR EN PLUTONIUM EN FONCTION DE L'ECART MOYEN A LA STOECHIOMETRIE.(modèle en phase gazeuse). INFLUENCE DE LA VITESSE DE DENSIFICATION(paramètre β)ET DU TEMPS($t=50^h$,$t=1000^h$) FIGURE 90



EXEMPLE DE REDISTRIBUTION DU PLUTONIUM DANS UNE AIGUILLE $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2.00}$ SOUS GRADIENT THERMIQUE (Tmax=2200°C, Tmin=1000°C) (d'après le modèle en phase gazeuse).

FIGURE 91



EVOLUTION DU DIAMETRE DU TROU CENTRAL

densification augmente, ce qui affaiblit la redistribution, d'autre part, la "congruence" se déplace vers des (O/M) moyens plus faibles, ce qui va également dans le sens d'une modération de la redistribution des cations. En outre, la diffusion en phase solide est plus rapide ce qui augmente la vitesse d'amortissement du profil.

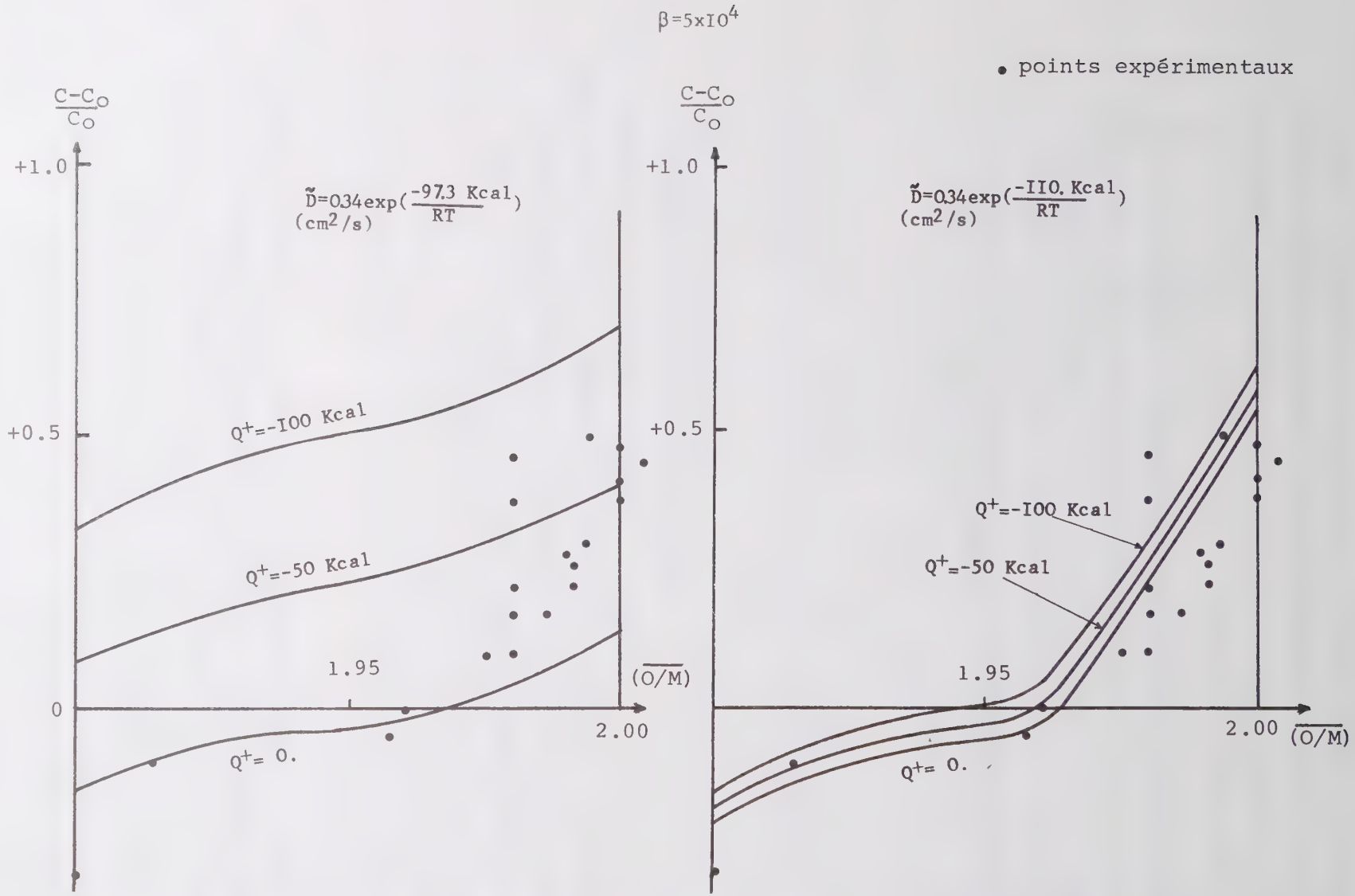
Nous avons également superposé au modèle de redistribution en phase gazeuse, le modèle de thermodiffusion en phase solide (effet SORET - voir chapitre III.1) avec différentes chaleurs de transport comprises entre - 100 kcal et zéro. Les résultats sont exposés sur la figure n° 92 :

. avec le coefficient $\tilde{D}$ le plus fort (hypothèse 1) on constate que l'effet SORET conduit à des résultats incohérents avec l'expérience, en particulier en ce qui concerne les faibles rapports (O/M).

. avec le coefficient $\tilde{D}$ le plus faible (hypothèse 2), au bout de 1000 heures, l'effet SORET n'a pas apporté de modification notable à la redistribution.

Ainsi, en raisonnant sur une durée de 1000 heures (≃ 40 jours), qui correspond à peu près à une campagne d'irradiation, il est possible d'affirmer qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte une quelconque thermodiffusion en phase solide. En effet, l'hypothèse 1, qui implique que $Q^{*} = 0$ comme on vient de le voir, donne en outre un amortissement trop rapide de la redistribution engendrée par la phase gazeuse (voir fig.90). On peut donc avancer que le coefficient d'interdiffusion à retenir est certainement plus proche de $\tilde{D} = 0.34 \exp\left(-\frac{110\ \text{Kcal}}{RT}\right)$. L'hypothèse 2 s'applique alors et nous montre que l'effet SORET, s'il existe, reste de toute façon négligeable.

Pour des durées supérieures à 1000 heures, le modèle de migration en phase gazeuse (sans effet SORET) prévoit une décroissance très lente du profil de redistribution, tendant vers sa disparition et les courbes calculées restent compatibles avec les points expérimentaux (fig. 93). Par contre, la superposition d'un effet SORET (fig.94) conduit là encore à une situation qui s'éloigne de la réalité observée (notamment pour les faibles rapports (O/M)).



ENRICHISSEMENT RELATIF A COEUR EN PLUTONIUM(pour t=1000h) EN FONCTION DE L'ECART MOYEN A LA STOECHIOMETRIE(modèle en phase gazeuse+effet SORET). INFLUENCE DE LA CHALEUR DE TRANSPORT Q^+ ET DU COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION DES CATIONS $\tilde{D}$.

FIGURE 92

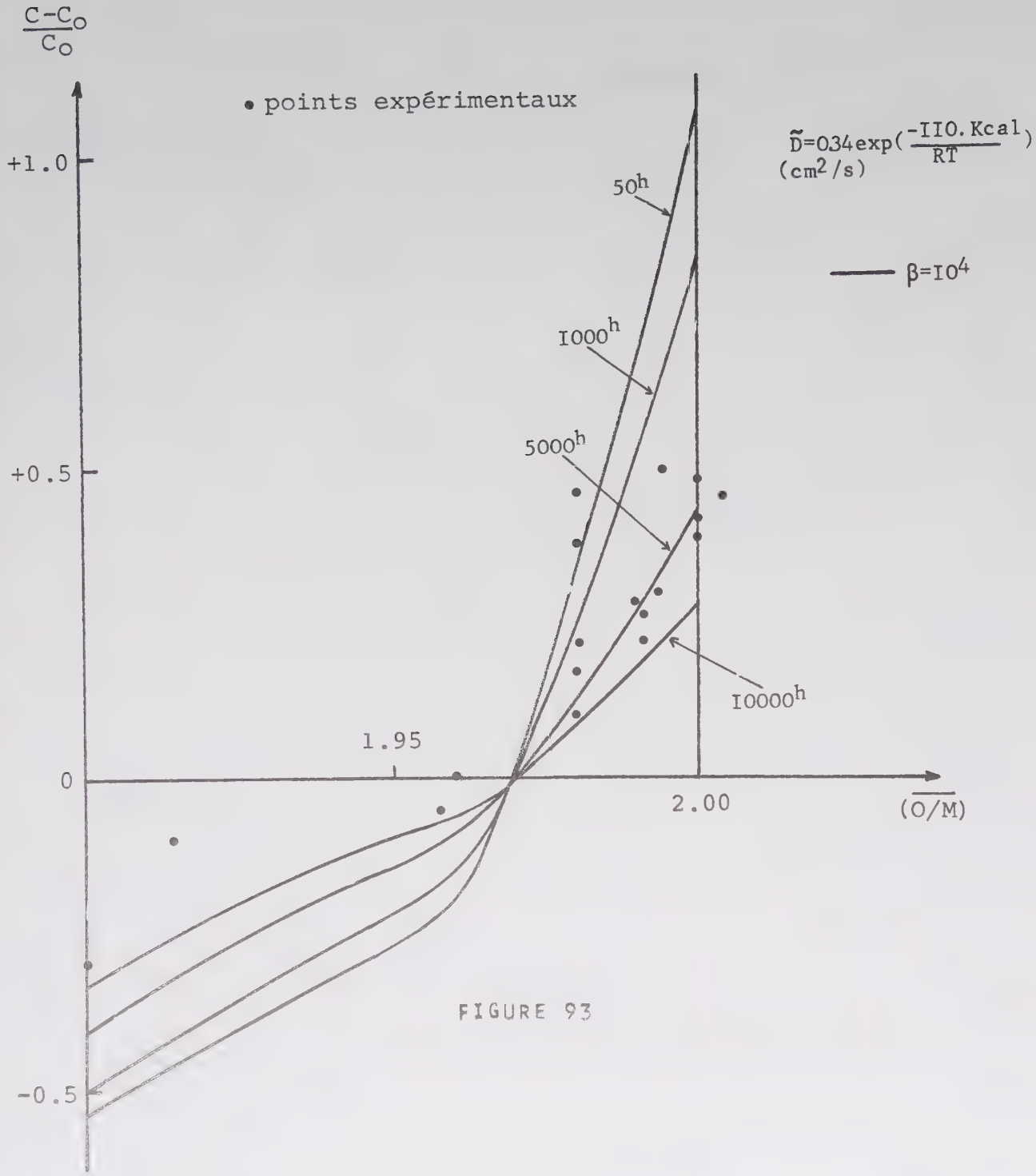


FIGURE 93

ENRICHISSEMENT RELATIF A COEUR EN PLUTONIUM EN FONCTION DE L'ECART MOYEN A LA STOECHIOMETRIE.MODELE DE REDISTRIBUTION EN PHASE GAZEUSE (t=50h,1000h,5000h,10000h);($\beta=10^4$S.I.)

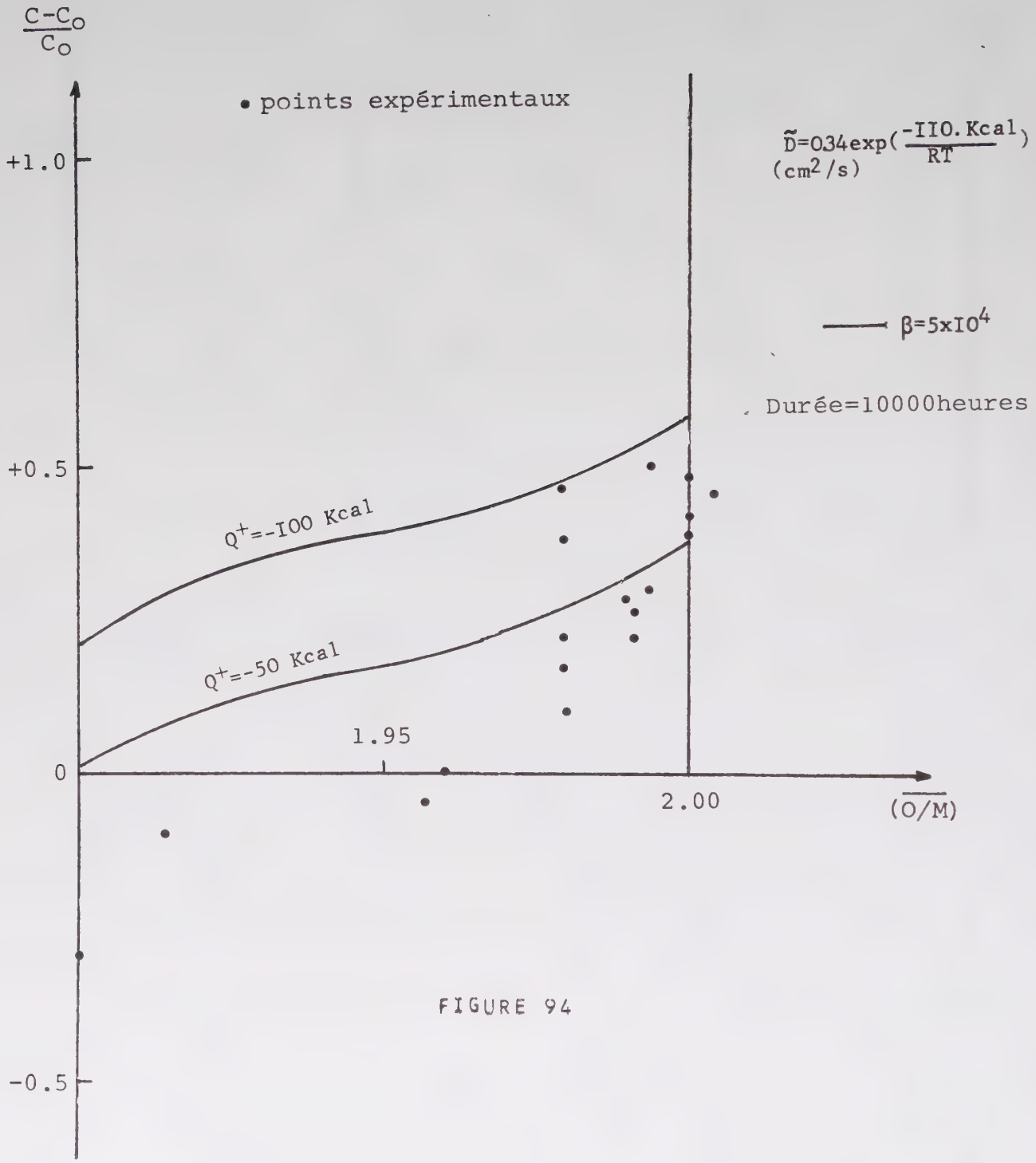


FIGURE 94

ENRICHISSEMENT RELATIF A COEUR EN PLUTONIUM EN FONCTION DE L'ECART MOYEN A LA STOECHIOMETRIE.MODELE DE REDISTRIBUTION EN PHASE GAZEUSE +THERMOMIGRATION EN PHASE SOLIDE.

En conclusion, on peut dire que l'introduction d'un phénomène de thermodiffusion en phase solide aboutit inévitablement à une situation qui prévoit un enrichissement à coeur en plutonium quel que soit le rapport (O/M) moyen de l'aiguille combustible. Ceci ne semble pas vérifié expérimentalement pour les faibles (O/M). Par contre, on voit qu'il est possible de prévoir théoriquement l'enrichissement (ou l'appauvrissement) en plutonium à coeur par un modèle de transport en phase gazeuse, et ceci même pour de très longues durées (de l'ordre de 400 jours). L'amortissement progressif du profil n'est d'ailleurs pas forcément "inéxorable" car des phénomènes tels que le cyclage thermique, le gonflement de la gaine etc... peuvent réintroduire de la porosité dans l'oxyde et provoquer un redémarrage du transport en phase gazeuse.

CONCLUSION

Dans le but d'étudier les phénomènes de migration des cations dans le combustible nucléaire $(UPu)O_2$ sous gradient thermique, nous avons reproduit en laboratoire, sur des oxydes mixtes $(UCe)O_2$ - le Cérium simulant le Plutonium - des conditions thermiques se rapprochant de celles existant dans les aiguilles de combustible des réacteurs à neutrons rapides.

Les échantillons utilisés, constitués de cylindres d'oxyde mixte $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ fritté (Ø = 5 mm, h = 6,5 mm), de densité variant entre 80 % et 97 % de la densité théorique, de rapport $(\frac{O}{M})$ compris entre 1.93 et 2.00, ont été enfermés dans des gaines en molybdène ou en iridium, afin de s'affranchir des phénomènes de vaporisation à haute température.

Un gradient thermique axial a été réalisé en plaçant l'une des faces de l'échantillon cylindrique au foyer d'un four à image, l'autre face reposant sur un support réfrigéré.

Des expériences préliminaires d'étalonnage ont permis de mesurer les profils de température dans l'oxyde en fonction de la puissance déposée sur l'échantillon, par implantation de mini-thermocouples en tungstène-tungstène-rhénium.

L'écart à la stoechiométrie dans chaque échantillon, obtenu par traitement thermique sous mélange gazeux H_2-H_2O, a été contrôlé par une méthode de minisonde à électrolyte solide en oxyde de Thorium dopé à l'oxyde d'Yttrium, suite à l'étalonnage opéré entre 600 °C et 1000 °C du réseau des courbes $\Delta\bar{G}O_2 = f\ (T, \frac{O}{M})$ pour le système $(UCe)O_{2\pm x}$.

La détermination du coefficient d'interdiffusion des cations U et Ce dans l'oxyde mixte $(UCe)O_2$, indispensable pour interpréter nos résultats de migration sous gradient thermique, a fait l'objet d'une étude entre 1500°C et 2400°C. Ce travail a montré une analogie importante entre nos résultats sur $(UCe)O_2$ et les données bibliographiques concernant l'interdiffusion des cations U et Pu dans $(UPu)O_2$.

Différentes expériences sous gradient thermique ont été faites de durée variant entre 5 heures et 24 heures, avec des échantillons de densité et d'écart à la stoechiométrie variables. La température supé-

rieure s'est généralement située entre 2200°C et 2400°C, le gradient thermique, sensiblement linéaire, étant de 1500°/cm.

Ces expériences ont permis d'observer, en quelques heures, une redistribution notable des cations, la partie chaude s'enrichissant ou s'appauvrissant préférentiellement en cérium suivant la valeur du rapport $(\frac{O}{M})$ moyen.

Il a été noté,d'autre part,une influence de la porosité initiale sur la cinétique de la redistribution: la migration des cations est d'autant plus rapide et importante que la densité est plus faible.

Un traitement théorique de la diffusion en phase solide sous gradient thermique par la thermodynamique des Processus Irréversibles - effet SORET -, a été adapté au cas d'$(UCe)O_2$, mettant en évidence le couplage qui existe entre la migration des cations et l'environnement en oxygène dans ce type d'oxyde. L'application de ce modèle à nos résultats, ainsi que la détermination de la chaleur de transport Q^* effectuée par une méthode itérative, ont permis de conclure que les cinétiques observées dans nos expériences étaient beaucoup trop rapides pour être compatibles avec un mécanisme de migration en phase solide.

D'autre part, l'influence de la densité du fritté sur l'amplitude du phénomène, ainsi que le rôle primordial joué par l'écart à la stoéchiométrie sur l'amplitude et le sens de la migration des cations nous ont orientés vers une interprétation de nos expériences basée sur l'existence d'un transport en phase gazeuse, à l'intérieur même de l'oxyde, par l'intermédiaire de la porosité interconnectée et de micro-fissures.

Un modèle de diffusion en phase gazeuse, basé sur le calcul des pressions partielles des différentes molécules présentes au-dessus un tel oxyde, a donc été proposé, qui rend compte de manière satisfaisante des profils de redistribution observés ainsi que de l'influence des divers paramètres, et qui montre que le mécanisme en phase gazeuse, agissant dès l'application du gradient thermique, supplante dans les premières heures tout autre phénomène de migration envisageable en phase solide.

Pour des expériences de longue durée, telles que les irradiations, le phénomène de transport en phase gazeuse finit par s'arrêter au bout d'un certain temps, suite à la densification de l'oxyde,et les profils de redistribution des cations doivent alors s'amortir lentement par diffusion en phase solide : en adaptant le modèle précédent à la géométrie cylin-

drique, qui est celle des aiguilles de combustible, et en raisonnant sur les enrichissements relatifs à coeur en Plutonium en fonction du rapport (O/M) moyen, nous avons essayé de montrer que le modèle restait compatible avec les observations faites sur les combustibles irradiés, tandis que la superposition d'un effet SORET conduisait à des incohérences notamment pour les faibles rapports (O/M).

Ces conclusions vont dans le sens de l'opinion la plus communément admise aujourd'hui, qui attache une importance beaucoup plus accentuée que par le passé aux phénomènes d'évaporation-condensation. Cependant, bon nombre d'auteurs continuent de croire en l'existence d'une thermodiffusion en phase solide, se superposant au phénomène en phase gazeuse et agissant à long terme. Il semble que cette dernière hypothèse soit donc également à revoir bien qu'il ne soit pas possible de l'affirmer de façon définitive, en particulier à cause du manque de résultats expérimentaux sur les aiguilles irradiées avec un faible rapport (O/M) moyen.

ANNEXE 1

¥ *Relation pourcentage massique - pourcentage molaire dans* $(UCe)O_2$.

Si M_{UO_2} et M_{CeO_2} sont les masses molaires respectivement d'UO_2 et de CeO_2, le pourcentage massique de cérium peut s'écrire :

$$\% \text{ massique} = \frac{M_{CeO_2} \cdot C_{CeO_2}}{M_{UO_2} C_{UO_2} + M_{CeO_2} C_{CeO_2}}$$ où C_{UO_2} et C_{CeO_2} sont les concentrations molaires de UO_2 et CeO_2.

En faisant apparaître les pourcentages molaires N_{CeO_2} et N_{UO_2} définis par :

$$N_{CeO_2} = \frac{C_{CeO_2}}{N}$$

$$N_{UO_2} = \frac{C_{UO_2}}{N}$$

(N = nombre de sites cationiques par unité de volume)

on obtient la relation cherchée :

$$(\% \text{ massique})_{CeO_2} = \frac{N_{CeO_2}}{N_{CeO_2}\left(1 - \frac{M_{UO_2}}{M_{CeO_2}}\right) + \frac{M_{UO_2}}{M_{CeO_2}}}$$ avec $\begin{cases} M_{UO_2} = 270 \text{ g} \\ M_{CeO_2} = 172 \text{ g} \end{cases}$

¥ *Calcul de la densité théorique d'un oxyde* $(UCe)O_2$

Soit une masse M d'$(UCe)O_2$ occupant un volume V. On peut écrire $M = m_{UO_2} + m_{CeO_2}$.

En faisant appel aux pourcentages massiques, on a :

$$m_{UO_2} = \%_{UO_2} \cdot M$$

$$m_{CeO_2} = \% CeO_2 . M$$

La densité de $(UCe)O_2$ est définie par :

$$\rho_{(g/cm^3)} = \frac{M}{V} \quad \text{avec } V = \frac{m_{UO_2}}{\rho UO_2} + \frac{m_{CeO_2}}{\rho CeO_2}$$

d'où finalement :

$$\rho_{(UCe)O_2} = \frac{1}{\left(\frac{\%\ UO_2}{\rho UO_2} + \frac{\%\ CeO_2}{\rho CeO_2}\right)} \quad \text{avec} \begin{cases} \rho_{UO_2} = 10.95\ g/cm^3 \\ \rho_{CeO_2} = 7.132\ g/cm^3 \end{cases}$$

¥ *Mesures de densités hydrostatiques - correction de porosité ouverte.*

On réalise trois pesées successives :

1. Pesée à sec de l'échantillon : Ps
2. Pesée de l'échantillon immergé dans un liquide de densité connue ρ_L sur une nacelle :

$$P_1 + P_s + P_{nacelle} - \rho_L (V_{ech.} + V_{nacelle})$$

3. Pesée de la nacelle immergée seule :

$$P_2 = P_{nacelle} - \rho_L V_{nacelle}$$

on en déduit : $V_{ech.} = \frac{1}{\rho_L} (P_s + P_2 - P_1)$

En toute rigueur, en tenant compte de la porosité "ouverte", le volume $V_{ech.}$ ne représente pas le volume réel mais $V_{éch.} = V_{réel} - V_{poros.ouverte}$.

La pesée de l'échantillon "*humide*" permet de connaître le volume de la porosité ouverte :

$$P_{humide} = P_{sec} + \rho_L V_{poros.} \rightarrow V_{poros.} = \frac{P_h - P_s}{\rho_L}$$

d'où il vient :

$$V_{réel} = \frac{1}{\rho_L} (P_s + P_2 - P_1) + \frac{1}{\rho_L} (P_h - P_s)$$

d'où $V_{réel} = \frac{1}{\rho_L} (P_h + P_2 - P_1)$

et finalement : $$\rho_{éch.} = \frac{P_s \cdot \rho_L}{(P_h + P_2 - P_1)}$$

ANNEXE 2

PRINCIPE DES POMPES ET JAUGES ELECTROCHIMIQUES A OXYGENE

Une étude détaillée du comportement des cellules à oxygène, en particulier des jauges et pompes à oxygène a été faite par FOULETIER [96].

Nous rappelerons simplement ici le principe de fonctionnement de ces types d'appareil.

PRINCIPE.

Entre les deux faces d'une paroi étanche en zircone(+) en contact avec des pressions d'oxygène différentes (P_1 et P_2) apparaît une tension donnée par la relation (dite de NERNST) :

$$E = \frac{RT}{4F} \log \frac{P_1}{P_2}$$

E = force électromotrice

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue de travail

F = faraday

P_1 = pression d'oxygène d'un côté de la paroi

P_2 = pression d'oxygène de l'autre côté de la paroi.

Si l'on fixe la pression d'oxygène d'un côté de la paroi (P_2, référence air), la mesure de E à une température donnée permet de calculer la pression d'oxygène P_1 de l'autre côté de cette paroi.

CARACTERISTIQUES

Les fonctions *"pompe" et "jauge"* permettent respectivement d'imposer et d'analyser en continu la teneur en oxygène d'un gaz oxygéné (mélange O_2 - gaz inerte, CO-CO_2, H_2-H_2O), la gamme de mesure de la pression partielle allant de 1 à 10^{-20}

(+) ou tout autre conducteur d'ions oxygène, dans le domaine où la conduction ionique est prépondérante.

atmosphère d'oxygène. La précision que l'on peut attendre de la mesure est de 2 %. Le temps de réponse des appareils est de l'ordre de la seconde.

On peut citer quelques ordres de grandeurs de E pour différents gaz à une température de 600°C :

Argon U (quelques ppm)	150 - 250 mV
Argon + présence H_2	1100 mV
Argon + présence CO_2	800 - 900 mV

Fonction jauge :

La tension mesurée est liée à la pression d'oxygène dans le gaz de travail par la formule (loi de NERNST).

$$E = \frac{RT}{4F} \log \frac{PO_2 \text{ (gaz de travail)}}{PO_2 \text{ (air)}}$$

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue de la jauge

F = le Faraday = 96500 coulombs.

Les pressions PO_2 étant mesurée dans les mêmes unités, cette relation peut s'écrire, en pratique (si les logarithmes décimaux sont utilisés et en notant que le facteur R/4F vaut 4,955 10^{-2} mV/K) :

$$E_{(mV)} = 4{,}955\ 10^{-2}\ T\ (K) \log \frac{PO_2}{10^{PO_2}\ (air)}$$

E est mesurée avec un millivoltmètre à haute impédance d'entrée (de préférence 10^{12} à 10^{14} Ω).

T est réduite de la tension du couple Pt - Pt Rh 10 %

Fonction pompe :

Pour le fonctionnement de la pompe à oxygène, on utilise une alimentation stabilisée. D'une façon générale, la tension appliquée à la pompe peut

être écrite sous la forme :

$$U = E' + r\,I$$

E' étant une force contre électromotrice

$r\,I$ la chute ohmique dans la pompe.

La quantité d'oxygène injectée ou extraite du gaz de travail est proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse la pompe (loi de Faraday).

$$Q = \frac{I.t}{n\,F}$$

La pression d'oxygène résultante dans le gaz de travail est liée à l'intensité qui traverse la pompe par la formule :

$$P_{O_2} = \frac{k\,I}{D} + P_o$$

k = est une constante égale à $3{,}5\ 10^{-3}\ p$, p étant égale à 1 atm.

D = le débit du gaz de travail en ml/mn (T.P.N.)

I = en mA

P_o = pression d'oxygène dans le gaz avant son entrée dans la pompe (en atm.)

+ intérieur (a) ⟶ On injecte de l'oxygène dans le gaz de travail

− intérieur (a) ⟶ On extrait de l'oxygène du gaz de travail

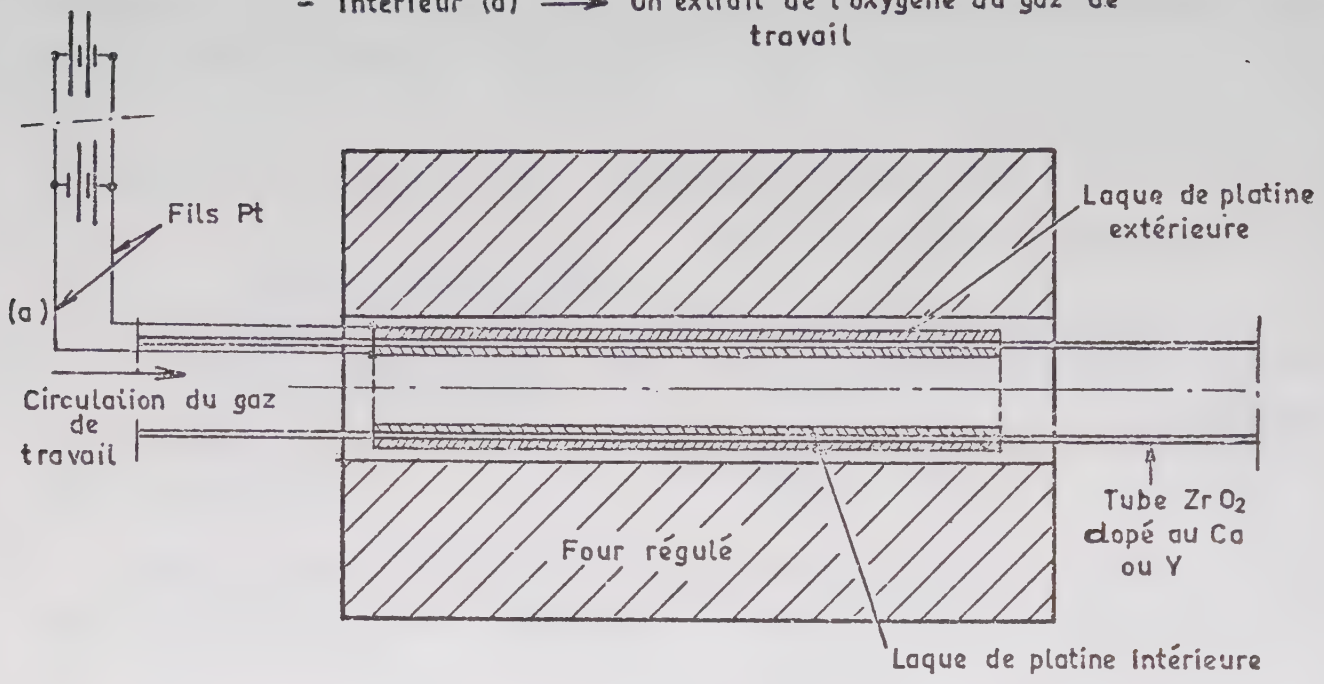


Schéma d'une pompe à électrolyte solide

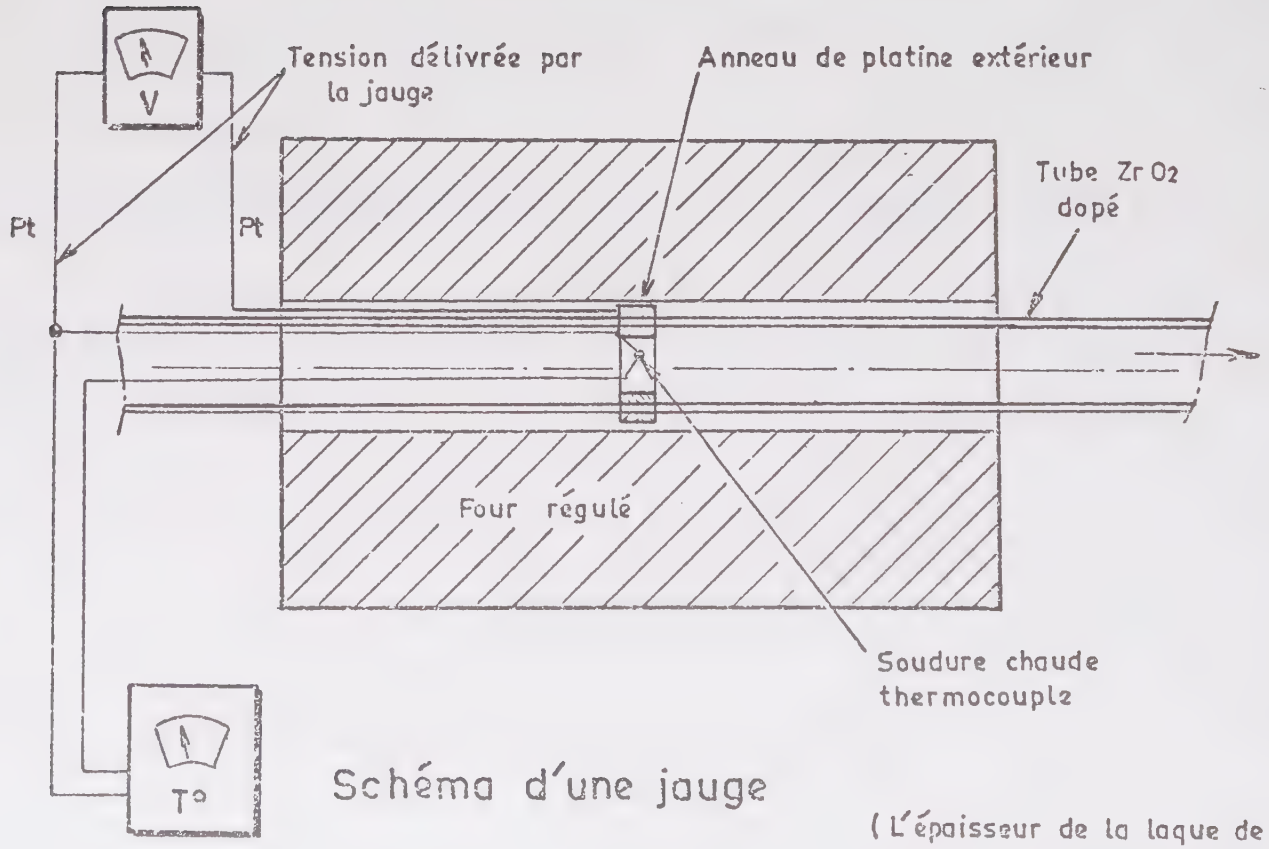
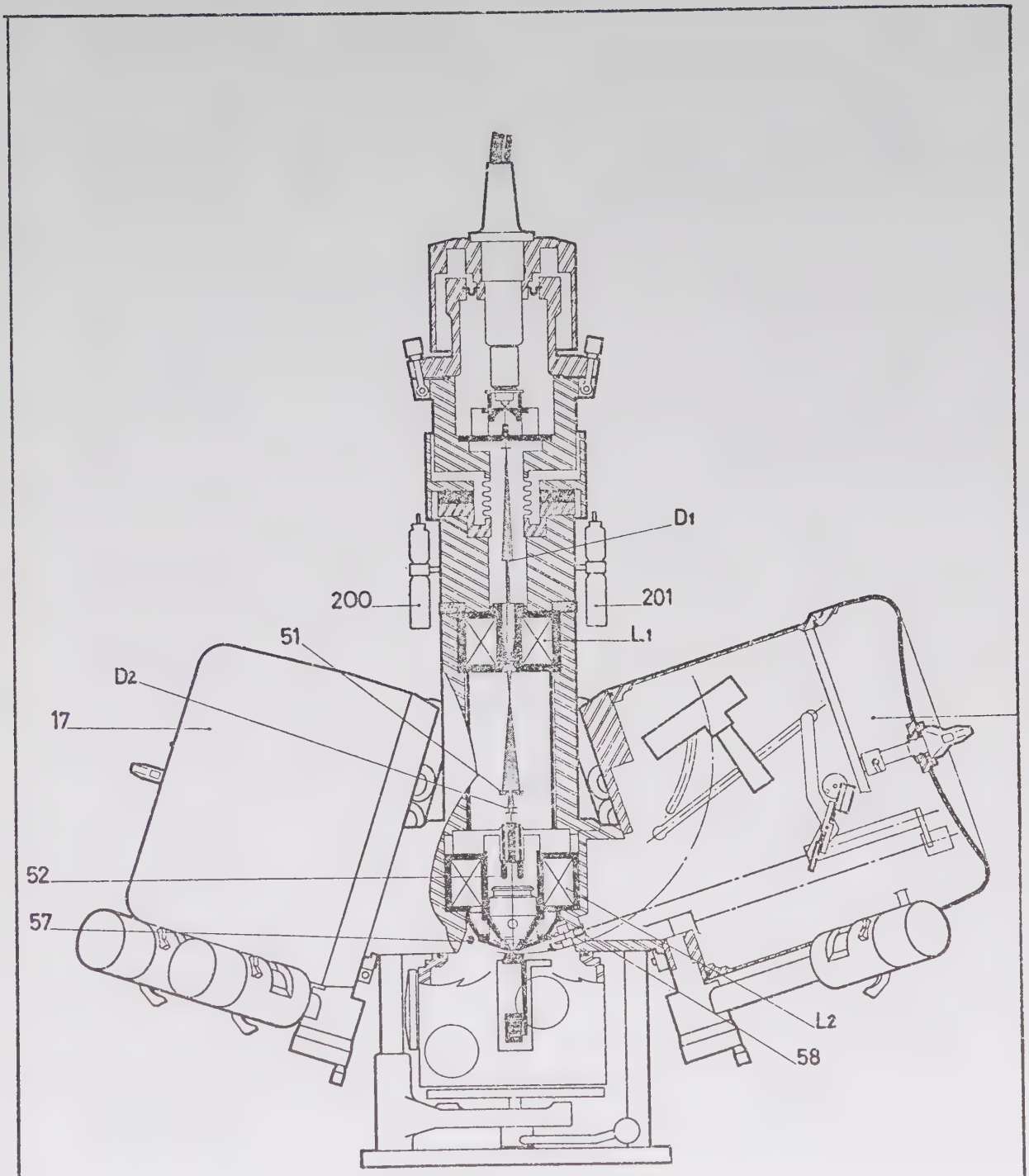


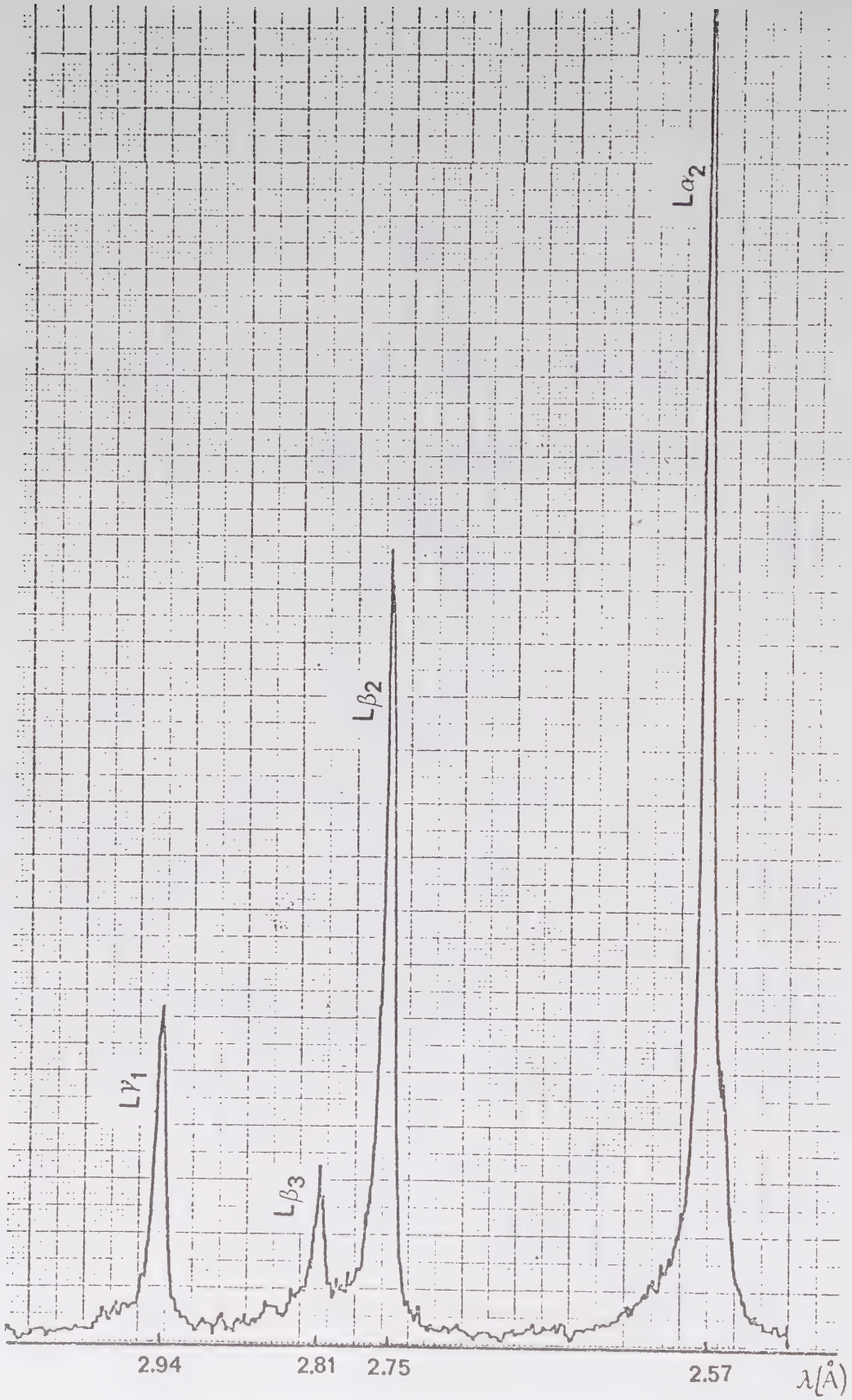
Schéma d'une jauge

(L'épaisseur de la laque de platine est exagérée dans ces schémas pour une meilleure compréhension)

ANNEXE 3

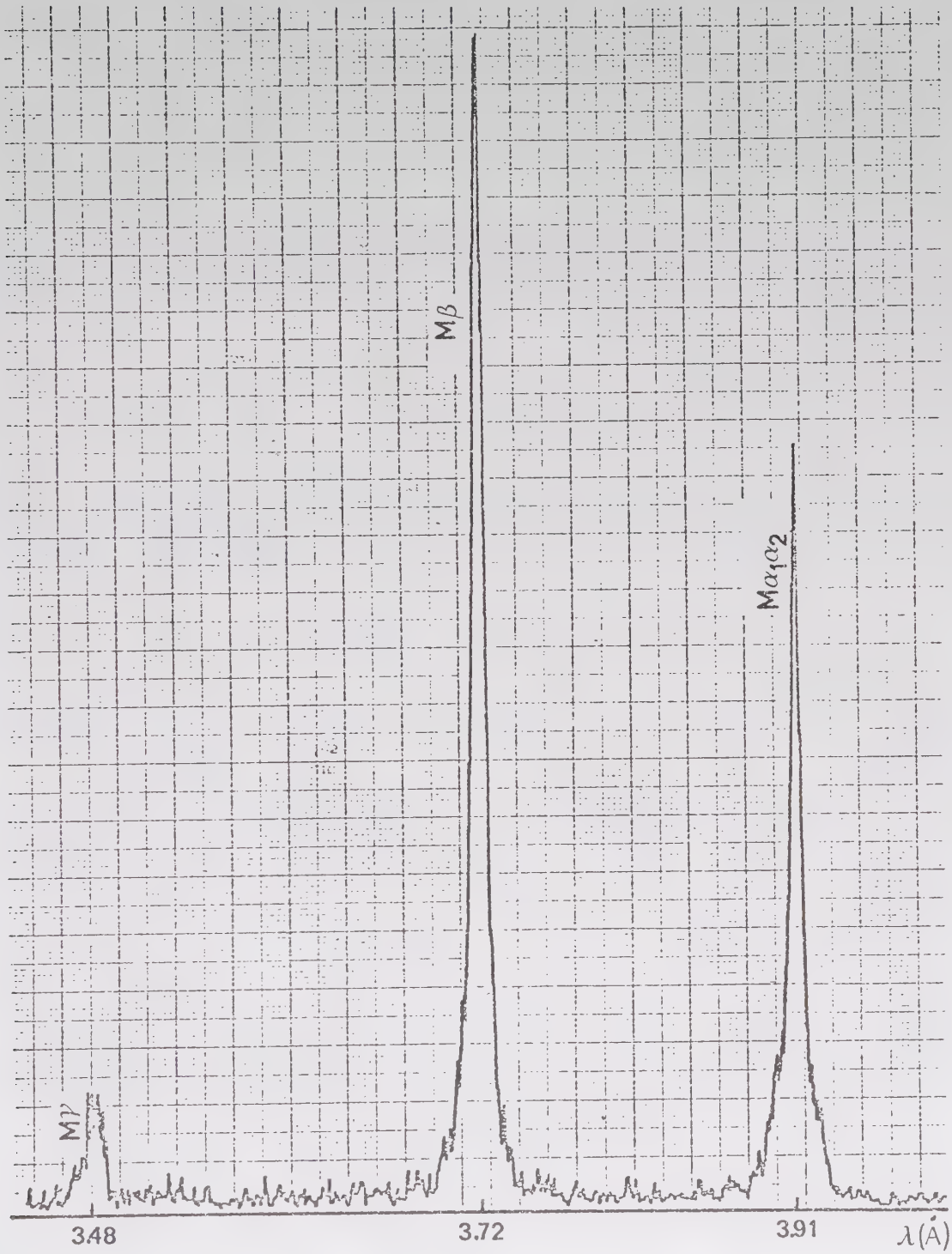


CAMECA	MICROSONDE MS 46	
	A 1316	PL.02



spectre d'émission X du cérium

spectre d'émission X de l'uranium



ANNEXE 4

RELATION ENTRE L'ECART A LA STOECHIOMETRIE x ET LA DIFFERENCE DE POIDS MESUREE ΔP POUR UN OXYDE MO_{2+x} ($\bar{x}$ algébrique)

Si Co^x est la concentration d'oxygène en excès ou par défaut, par rapport à la composition stoechiométrique, et C_M la concentration des cations (C_M = constante), on peut écrire :

$$|\bar{x}| = \frac{Co^x}{C_M}$$

soit n_o le nombre total d'atome-gramme d'oxygène en excès ou manquant par rapport à la stœchiométrie, et V le volume total de l'échantillon, on aura alors :

$$Co^x = \frac{n_o}{V} \quad \text{d'où} \quad x = \frac{n_o}{C_M V}$$

or $m = \rho V$, m étant la masse de l'échantillon $MO_{2.00}$ et ρ sa densité telle que $\rho = C_M M_{(MO_2)}$

($M_{(MO_2)}$ = masse molaire de l'oxyde $MO_{2.00}$)

il vient donc :

$$|\bar{x}| = n_o \cdot \frac{M_{MO_2}}{m}$$

la différence de poids ΔP entre l'oxyde $MO_{2.00}$ et l'oxyde MO_{2+x} s'exprime par :

$$\Delta P = Mo.no$$

(Mo = masse molaire de l'atome d'oxygène = 16 grammes).

d'où :

$$\frac{\Delta P}{m} = \bar{x} \cdot \frac{Mo}{M_{(MO_2)}} \quad \text{(algébrique)}$$

ANNEXE 5

METHODE DE RESOLUTION DE MATANO.

(Programme MATANO 1)

Cette méthode permet de calculer le coefficient de diffusion en fonction de la concentration, à partir d'une courbe expérimentale c(x), dans le cas d'une distribution initialc infinie. Les conditions initiales et aux limites sont :

C.I $\quad t = 0 \quad C = Co$ pour $x < 0$

$\quad C = 0$ pour $x > 0$

C.L $\quad t > 0 \quad C = Co$ pour $x = - \infty$

$\quad C = 0$ pour $x = + \infty$

L'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{(unidirectionnelle)}$$

en faisant le changement de variable $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$, l'équation précédente devient :

$$- \frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

en intégrant une première fois cette équation il vient :

$$- \frac{1}{2} \int_o^c \lambda dc = \left[D \frac{dc}{d\lambda} \right]_o^c$$

or les conditions aux limites impliquent que :

$$\left(\frac{dc}{d\lambda} \right)_{c=o} = \left(\frac{dc}{d\lambda} \right)_{c = co} = 0$$

d'où finalement :

$$D(c) = - \frac{1}{2} \frac{\int_o^c \lambda dc}{\left(\frac{dc}{d\lambda} \right)_c} = - \frac{1}{2t} \frac{\int_o^c x dc}{\left(\frac{dc}{dx} \right)_c} \text{ , quel que soit c}$$

il reste à exprimer la deuxième condition : $\left(\frac{dc}{d\lambda} \right)_{c = co} = 0$

qui se traduit par $\int_{o}^{co} \lambda dc = 0 = \int_{o}^{co} x dc$

On réalise cette dernière condition par un choix particulier de l'origine. L'interface ainsi définie s'appelle interface MATANO.

Ce résultat se prête aisément à un traitement numérique sur ordinateur. Celui-ci calcule le coefficient de diffusion D (c) à partir de l'enregistrement expérimental c(x) obtenu à la microsonde électronique.

DETERMINATION DE LA CHALEUR DE TRANSPORT

```
      1.            DIMENSION C(500),C1(500),DLTAC1(500),FLUX(500),T(500),D(500),Q(500
      2.           1)
      3.            AL=0.66
      4.            TMAX=2473.
      5.            DX=0.3/100.
      6.            DT=1500.
      7.            DTPS=600.
      8.            M=442
      9.            MM=M-1
     10.            MMM=M-2
     11.            DO 1 J=2,M,1
     12.            T(J)=TMAX+DT*DX*(J-2.)/2.
     13.            D(J)=0.34*EXP(-97300./2./T(J))
     14.       1    CONTINUE
     15.       C    LECTURE COURBE EXP.
     16.            READ(5,100)(C1(J),J=2,M,2)
     17.       100  FORMAT(9F8.5)
     18.            DO 6 J=3,MM,2
     19.            C1(J)=(C1(J+1)+C1(J-1))/2.
     20.       6    CONTINUE
     21.       C    CALCUL GRAD. CONC. EXP.
     22.            DO 61 J=4,MMM,2
     23.            DLTAC1(J)=(C1(J+1)-C1(J-1))/DX
     24.       61   CONTINUE
     25.            DLTAC1(2)=(C1(4)-C1(2))/DX
     26.            DLTAC1(M)=(C1(M)-C1(MMM))/DX
     27.       C    INIT. Q
     28.            DO 7 J=2,M,2
     29.            Q(J)=-1.*DLTAC1(2)*2.**T(2)**2/C1(2)/(1.-C1(2))/DT
     30.       7    CONTINUE
     31.            DO 30 K=1,1000,1
     32.       C    INIT. CONC.
     33.            DO 2 J=2,M,1
     34.            C(J)=0.3
     35.       2    CONTINUE
     36.            DO 20 N=1,36,1
     37.            DO 3 J=4,MMM,2
     38.            FLUX(J)=-1.*D(J)*((C(J+1)-C(J-1))/DX+C(J)*(1.-C(J))*Q(J)*DT/2./T(J
     39.           1)**2)
     40.       3    CONTINUE
     41.            FLUX(2)=0.
     42.            FLUX(M)=0.
     43.            DO 4 J=3,MM,2
     44.            C(J)=C(J)-DTPS/DX*(FLUX(J+1)-FLUX(J-1))
     45.       4    CONTINUE
     46.            DO 5 J=4,MMM,2
     47.            C(J)=(C(J+1)+C(J-1))/2.
     48.       5    CONTINUE
     49.            C(2)=2.*C(3)-C(4)
     50.            C(M)=2.*C(MM)-C(MMM)
     51.       20   CONTINUE
     52.            DO 12 J=2,M,2
     53.            IF(ABS(C(J)-C1(J))-0.0015)12,12,11
     54.       12   CONTINUE
     55.       10   WRITE(6,102)K
     56.       102  FORMAT(40X,'NB. D ITERATIONS=',I3)
     57.            DO 8 J=2,M,2
     58.            X=(J/2.-1.)*DX*10.
     59.            WRITE(6,101)X,C(J),Q(J)
     60.       101  FORMAT(20X,'X=',F6.3,5X,'N=',F6.3,5X,'Q=',E15.7)
     61.       8    CONTINUE
     62.            GO TO 13
     63.       11   DO 9 J=2,M,2
     64.            Q(J)=(-1.*FLUX(J)/D(J)-DLTAC1(J))*2.**T(J)**2/C1(J)/(1.-C1(J))/DT
     65.       9    CONTINUE
     66.       30   CONTINUE
     67.       13   STOP
     68.            END
```

CALCUL DES PRESSIONS PARTIELLES

```
ISN 0002            IMPLICIT REAL*4(A-H,O-Z)                                        00000010
ISN 0003            REAL*4 LZ0,LZ1,LZ2                                              00000020
ISN 0004            DIMENSION AL(2),U(7,2),DH(7,2),DS(7,2),EX1(7)                   00000030
ISN 0005            COMMON /C1/AL,U,T1                                              00000040
ISN 0006            EXTERNAL OU                                                     00000050
ISN 0007            DO 10 NT=1500,2500,200
ISN 0008            T1=FLOAT(NT)+273.
ISN 0009            WRITE(6,100)T1
ISN 0010       100  FORMAT(50X,'T=',F7.1)
ISN 0011            DO 12 K=180,200,1
ISN 0012            AL(2)=0.3
ISN 0013            AL(1)=1.-AL(2)
ISN 0014            Y=AL(2)
ISN 0015            X1=FLOAT(K)/100.
ISN 0016            OSM=X1
                C   DEFAUT:/  1LAC  /  2LAC  /  3LAC  /  4LAC  / 1INT / 2INT / 3INT /*00000070
ISN 0017            DATA DH/ -86134.E0,-184822.E0,      0.E0,      0.E0,16297.E0    00000080
                   S ,35196.E0,45252.E0,                                            00000090
                   S -63414.E0,-119360.E0,-174314.E0,-227219.E0,0.E0,0.E0,0.E0/     00000100
ISN 0018            DATA DS/   20.89E0,   42.61E0,  -174.E0 ,  -174.E0 , -3.37E0     00000110
                   S ,-10.43E0,-17.95E0,                                            00000120
                   S 22.349E0,36.65E0,49.124E0,58.38E0,-174.E0,-174.E0,-174.E0/     00000130
ISN 0019            DATA EX1/+0.5E0,+1.E0,+1.5E0,+2.E0,-0.5E0,-1.E0,-1.5E0/         00000140
ISN 0020            LZ1=-150000.E0                                                  00000150
ISN 0021            LZ2=-20000.E0                                                   00000160
ISN 0022            DO 1 J=1,2                                                      00000170
ISN 0023            DO 1 I=1,7                                                      00000180
ISN 0024            U(I,J)=DH(I,J)/T1+DS(I,J)                                       00000190
ISN 0025            A=1.987E0*T1*(U(I,J)-170.E0)/EX1(I)                             00000200
ISN 0026            IF(EX1(I).LT.0.E0)  LZ2=AMIN1(LZ2,A)                            00000210
ISN 0028            IF(EX1(I).GT.0.E0)  LZ1=AMAX1(LZ1,A)                            00000220
ISN 0030       1    CONTINUE                                                        00000230
ISN 0031            CALL BISSEC(LZ1,LZ2,LZ0,OU,X1)                                  00000240
ISN 0032            DG=LZ0/1000.E0                                                  00000250
ISN 0033            IF(DG+150.)12,12,3
ISN 0034       3    DG1=DG
ISN 0035            AL(2)=1.
ISN 0036            AL(1)=0.
ISN 0037            SPU=0.
ISN 0038            COMPT=1.
ISN 0039            DO 13 KK=1,1000,1
ISN 0040            X1=2.-FLOAT(KK)/1000.
                C   DEFAUT:/  1LAC  /  2LAC  /  3LAC  /  4LAC  / 1INT / 2INT / 3INT /*00000070
ISN 0041            DATA DH/ -86134.E0,-184822.E0,      0.E0,      0.E0,16297.E0    00000080
                   S ,35196.E0,45252.E0,                                            00000090
                   S -63414.E0,-119360.E0,-174314.E0,-227219.E0,0.E0,0.E0,0.E0/     00000100
ISN 0042            DATA DS/   20.89E0,   42.61E0,  -174.E0 ,  -174.E0 , -3.37E0     00000110
                   S ,-10.43E0,-17.95E0,                                            00000120
                   S 22.349E0,36.65E0,49.124E0,58.38E0,-174.E0,-174.E0,-174.E0/     00000130
ISN 0043            DATA EX1/+0.5E0,+1.E0,+1.5E0,+2.E0,-0.5E0,-1.E0,-1.5E0/         00000140
ISN 0044            LZ1=-150000.E0                                                  00000150
ISN 0045            LZ2=-20000.E0                                                   00000160
ISN 0046            DO 2 J=1,2                                                      00000170
ISN 0047            DO 2 I=1,7                                                      00000180
ISN 0048            U(I,J)=DH(I,J)/T1+DS(I,J)                                       00000190
ISN 0049            A=1.987E0*T1*(U(I,J)-170.E0)/EX1(I)                             00000200
ISN 0050            IF(EX1(I).LT.0.E0)  LZ2=AMIN1(LZ2,A)                            00000210
ISN 0052            IF(EX1(I).GT.0.E0)  LZ1=AMAX1(LZ1,A)                            00000220
ISN 0054       2    CONTINUE
ISN 0055            CALL BISSEC(LZ1,LZ2,LZ0,OU,X1)                                  00000240
ISN 0056            DG=LZ0/1000.E0
ISN 0057            IF(COMPT)7,7,80
ISN 0058       80   IF((DG+20.)*(DG+150.))6,13,13
ISN 0059       6    COMPT=0.
ISN 0060            XX1=X1
ISN 0061            SPU=(2.-XX1)*LZ0/2./2.
ISN 0062            GO TO 13
ISN 0063       7    SPU=SPU+0.001*LZ0/2.
ISN 0064            IF(DG-DG1)4,4,13
ISN 0065       13   CONTINUE
ISN 0066       4    XPU=X1
ISN 0067            XU=(OSM-Y*XPU)/(1.-Y)
ISN 0068            AL(2)=0.
ISN 0069            AL(1)=1.
ISN 0070            SU=0.
ISN 0071            NXU=INT((XU+4.E-4)*1000.)
ISN 0072            IF(NXU-2000)16,15,17
ISN 0073       16   DO 14 KK=NXU,1999,1
ISN 0074            X1=FLOAT(KK)/1000.
```

```
      C     DEFAUT:/  1LAC  /  2LAC  /  3LAC  /  4LAC  / 1INT / 2INT / 3INT /*00000070
ISN 0075       DATA DH/ -86134.E0,-184822.E0,      0.E0,      0.E0,16297.E0      00000080
              S ,35196.E0,45252.E0,                                              00000090
              S -63414.E0,-119360.E0,-174314.E0,-227219.E0,0.E0,0.E0,0.E0/       00000100
ISN 0076       DATA DS/   20.89E0,   42.61E0,  -174.E0 ,  -174.E0 , -3.37E0      00000110
              S ,-10.43E0,-17.95E0,                                              00000120
              S 22.349E0,36.65E0,49.124E0,58.38E0,-174.E0,-174.E0,-174.E0/       00000130
ISN 0077       DATA EX1/+0.5E0,+1.E0,+1.5E0,+2.E0,-0.5E0,-1.E0,-1.5E0/           00000140
ISN 0078       LZ1=-150000.E0                                                     00000150
ISN 0079       LZ2=-20000.E0                                                      00000160
ISN 0080       DO 5 J=1,2
ISN 0081       DO 5 I=1,7                                                         00000180
ISN 0082       U(I,J)=DH(I,J)/T1+DS(I,J)                                          00000190
ISN 0083       A=1.987E0*T1*(U(I,J)-170.E0)/EX1(I)                                00000200
ISN 0084       IF(EX1(I).LT.0.E0)  LZ2=AMIN1(LZ2,A)                               00000210
ISN 0086       IF(EX1(I).GT.0.E0)  LZ1=AMAX1(LZ1,A)                               00000220
ISN 0088  5    CONTINUE
ISN 0089       CALL BISSEC(LZ1,LZ2,LZ0,OU,X1)                                     00000240
ISN 0090       SU=SU+0.001*LZ0/2.
ISN 0091  14   CONTINUE
ISN 0092       GO TO 15
ISN 0093  17   MXU=NXU-1
ISN 0094       DO 18 KK=2000,MXU,1
ISN 0095       X1=FLOAT(KK)/1000.
      C     DEFAUT:/  1LAC  /  2LAC  /  3LAC  /  4LAC  / 1INT / 2INT / 3INT /*00000070
ISN 0096       DATA DH/ -86134.E0,-184822.E0,      0.E0,      0.E0,16297.E0      00000080
              S ,35196.E0,45252.E0,
              S -63414.E0,-119360.E0,-174314.E0,-227219.E0,0.E0,0.E0,0.E0/       00000100
ISN 0097       DATA DS/   20.89E0,   42.61E0,  -174.E0 ,  -174.E0 , -3.37E0      00000110
              S ,-10.43E0,-17.95E0,
              S 22.349E0,36.65E0,49.124E0,58.38E0,-174.E0,-174.E0,-174.E0/       00000130
ISN 0098       DATA EX1/+0.5E0,+1.E0,+1.5E0,+2.E0,-0.5E0,-1.E0,-1.5E0/
ISN 0099       LZ1=-150000.E0
ISN 0100       LZ2=-20000.E0
ISN 0101       DO 19 J=1,2
ISN 0102       DO 19 I=1,2
ISN 0103       U(I,J)=DH(I,J)/T1+DS(I,J)
ISN 0104       A=1.987E0*T1*(U(I,J)-170.E0)/EX1(I)
ISN 0105       IF(EX1(I).LT.0.E0)  LZ2=AMIN1(LZ2,A)
ISN 0107       IF(EX1(I).GT.0.E0)  LZ1=AMAX1(LZ1,A)
ISN 0109  19   CONTINUE
ISN 0110       CALL BISSEC(LZ1,LZ2,LZ0,OU,X1)
ISN 0111       SU=SU-0.001*LZ0/2.
ISN 0112  18   CONTINUE
ISN 0113  15   DGF1=248030.-52.7*T1+SU
ISN 0114       DGF2=112530.-16.92*T1
ISN 0115       DGF3=-96470.+21.45*T1
ISN 0116       DGF4=220500.-52.4*T1+SPU
ISN 0117       DGF5=84100.-16.45*T1
ISN 0118       O2=DG1*1000./2./T1
ISN 0119       UO=-1.*DGF1/2./T1+ALOG(1.-Y)-(XU-1.)/2.*O2
ISN 0120       UO2=DGF2/2./T1+UO+O2/2.
ISN 0121       UO3=-1.*DGF3/2./T1+UO2+O2/2.
ISN 0122       PUO=-1.*DGF4/2./T1+ALOG(Y)-(XPU-1.)/2.*O2
ISN 0123       PUO2=DGF5/2./T1+PUO+O2/2.
ISN 0124       UTOT=EXP(UO)+EXP(UO2)+EXP(UO3)
ISN 0125       PUTOT=EXP(PUO2)+EXP(PUO)
ISN 0126       RAP=PUTOT/(UTOT+PUTOT)
ISN 0127       WRITE(6,101)OSM,DG1,RAP,XU,XPU
ISN 0128  101  FORMAT(10X,'O/M=',F5.2,5X,'DELTAG=',F7.2,5X,'(PU/U+PU)GAZ=',E12.5,
              15X,'XU=',F6.3,5X,'XPU=',F6.3)
ISN 0129       WRITE(6,103)DGF1,SU,DGF4,SPU
ISN 0130  103  FORMAT(30X,'DGF1=',F8.0,5X,'SU=',F8.0,5X,'DGF4=',F8.0,5X,'SPU=',F8
              1.0)
ISN 0131       WRITE(6,102)O2,UO,UO2,UO3,PUO,PUO2
ISN 0132  102  FORMAT(5X,'O2',E10.3,5X,'UO',E10.3,5X,'UO2',E10.3,5X,'UO3',E10.3,5
              1X,'PUO',E10.3,5X,'PUO2',E10.3)
ISN 0133  12   CONTINUE
ISN 0134  10   CONTINUE
ISN 0135       STOP                                                               00000310
ISN 0136       END                                                                00000320
```

```
ISN 0002            FUNCTION OU(G)                                                  00000630
ISN 0003            IMPLICIT REAL*4(A-H,O-Z)                                        00000640
                C                                                                   00000650
                C     CALCUL DE O/M=FONCTION(DELTAG(O2))                            00000660
                C     M.DE FRANCO       OCTOBRE 1975                                00000670
                C                                                                   00000680
ISN 0004            DIMENSION SIG1(2),SIG2(2),I2(2),U(7,2),EX(7),NO(8),AL(2),K(5,2) 00000690
ISN 0005            DATA EX/+0.5E0,+1.E0,+1.5E0,+2.E0,-0.5E0,-1.E0,-1.5E0/          00000700
ISN 0006            DATA NO/15,14,13,12,17,18,19,16/                                00000710
ISN 0007            COMMON /C1/AL,U,T                                               00000720
ISN 0008            DATA I2/5,4/                                                    00000730
ISN 0009            DATA K/1,2,5,6,7,1,2,3,4,0/                                     00000740
ISN 0010            OU=0.E0                                                         00000750
ISN 0011            DO 5 J=1,2                                                      00000760
ISN 0012            IF=I2(J)                                                        00000770
ISN 0013            SIG1(J)=1.E0                                                    00000780
ISN 0014            SIG2(J)=16.E0                                                   00000790
ISN 0015            DO 4 II=1,IF                                                    00000800
ISN 0016            I=K(II,J)                                                       00000810
ISN 0017            UU=U(I,J)-EX(I)*G/(1.987E0*T)                                   00000820
ISN 0018            C=0.E0                                                          00000830
ISN 0019            IF(UU.GT.-100.E0) C=EXP(UU)                                     00000840
ISN 0021            SIG1(J)=SIG1(J)+C                                               00000850
ISN 0022            SIG2(J)=SIG2(J)+NO(I)*C                                         00000860
ISN 0023        4   CONTINUE                                                        00000870
ISN 0024            OU=OU+.125E0*AL(J)*SIG2(J)/SIG1(J)                              00000880
ISN 0025        5   CONTINUE                                                        00000890
ISN 0026            RETURN                                                          00000900
ISN 0027            END                                                             00000910
```

```
ISN 0002            SUBROUTINE BISSEC(XX1,XX2,X0,Y1,Y2)                             00000330
ISN 0003            IMPLICIT REAL*4(A-H,O-Z)                                        00000340
                C                                                                   00000350
                C              1 SEULE SOLUTION Y1=Y2 DANS L'INTERVALLE (X1,X2) FERME 00000360
                C     M.DE FRANCO           OCTOBRE 1975                            00000370
ISN 0004            X1=XX1                                                          00000380
ISN 0005            X2=XX2                                                          00000390
ISN 0006            D1=Y1(X1)-Y2                                                    00000400
ISN 0007            D2=Y1(X2)-Y2                                                    00000410
ISN 0008            IF(D1*D2)       1,2,3                                           00000420
ISN 0009        1   XI=(X2+X1)/2.E0                                                00000430
ISN 0010            IF(ABS(XI-X1).LT.1.E-7.OR.ABS(XI-X2).LT.1.E-7) GO TO 2          00000440
ISN 0012            DI=Y1(XI)-Y2                                                    00000450
ISN 0013            IF(D1*DI)       4,5,6                                           00000460
ISN 0014        4   D2=DI                                                           00000470
ISN 0015            X2=XI                                                           00000480
ISN 0016            GO TO 1                                                         00000490
ISN 0017        5   X0=XI                                                           00000500
ISN 0018            RETURN                                                          00000510
ISN 0019        6   IF(DI*D2)       7,3,3                                           00000520
ISN 0020        7   D1=DI                                                           00000530
ISN 0021            X1=XI                                                           00000540
ISN 0022            GO TO 1                                                         00000550
ISN 0023        2   X0=X2                                                           00000560
ISN 0024            IF(D1.EQ.0.E0) X0=X1                                            00000570
ISN 0026            RETURN                                                          00000580
ISN 0027        3   X0=XX1                                                          00000590
ISN 0028            IF(Y2.GE.2.E0) X0=XX2                                           00000600
ISN 0030            RETURN                                                          00000610
ISN 0031            END                                                             00000620
```

MODELE DE TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE

(géométrie uni-directionnelle)

```
      DIMENSION CA(300),CB(300),T(300),D(300),DG(300),PAE(300),PBE(300),
     1FLUA(300),FLUB(300),FGA(300),FGB(300),DLTAG(300),ST(300),AN(300),X
     2PU(300)
      DOUBLE PRECISION CA,CB,PAE,PBE,FLUA,FLUB,FGA,FGB,AN,UB,PUB,UTOT,PU
     1TOT
      NK=110
      Q=45.
      AK=(-1.)*FLOAT(NK)*2.*Q)/2773.
      ZMA=0.270
      ZMB=0.270
      BL=0.65
      GAP=0.
      V=0.
      S=3.14*0.5**2/4.
      DX=50.E-4
      DXX=DX
      M=262
      MM=M-1
      MMM=M-2
      MMMM=M-3
      ZO=0.004
      TO=2000.
      PO=1.E+5
      BETA=1.
      AT=1.
      DTPS=20.
      TMAX=2150.+273.
      TMIN=1200.+273.
      DT=(TMIN-TMAX)/BL
      XU=2.00
      SU=0.
      SPU=0.
      N1=1
      N2=1080
      DO 1 J=2,M,1
      AN(J)=0.97*0.041DO
      T(J)=TMAX+DT*DX*(J-2.)/2.
      D(J)=0.34*EXP(-97300./2./T(J))
      DG(J)=9.52/9.*TO/PO*SQRT((ZMA+ZO)*T(J)/2./ZMA/ZO)*1.E-4
      DLTAG(J)=-2.*Q+AK*T(J)
      XPU(J)=2.
      CA(J)=0.3DO*AN(J)
      CB(J)=0.7DO*AN(J)
    1 CONTINUE
    C INITIALISATION DES PRESSIONS
      DO 5 J=3,MM,2
      Y=CA(J)/AN(J)
      DG1=DLTAG(J)
      T1=T(J)
      DGF1=248030.-52.7*T1+SU
      DGF2=112530.-16.92*T1
      DGF3=-96470.+21.45*T1
      DGF4=220500.-52.4*T1+SPU
      DGF5=84100.-16.45*T1
      B2=DG1*1000./2./T1
      UB=-1.*DGF1/2./T1+ALOG(1.-Y)-(XU-1.)/2.*B2
      U82=DGF2/2./T1+UB+B2/2.
      U83=-1.*DGF3/2./T1+U82+B2/2.
      PUB=-1.*DGF4/2./T1+ALOG(Y)-(XPU(J)-1.)/2.*B2
      PU82=DGF5/2./T1+PUB+B2/2.
      UTOT=EXP(UB)+EXP(U82)+EXP(U83)
      PUTOT=EXP(PU82)+EXP(PUB)
      PAE(J)=PUTOT*1.D+5
      PBE(J)=UTOT*1.D+5
      ST(J)=S*(1.-AN(J)/0.041DO)*BETA
    5 CONTINUE
    C INITIALISATION DES FLUX
      DO 3 J=2,M,2
```

```
      FGA(J)=0.D0
      FGB(J)=0.D0
      FLUA(J)=0.D0
      FLUB(J)=0.D0
3     CONTINUE
22    DO 20 N=N1,N2,1
C     CALCUL DES FLUX DANS LE REPERE LABO
C     CALCUL DE LA VITESSE DE LA SURFACE
      DO 4 J=4,MMM,2
      FGA(J)=-1.*DG(J)/8.31/T(J)*(PAE(J+1)-PAE(J-1))/(DX*1.E-2)*1.E-4+DG
     1(J)/8.31/T(J)**2*(PAE(J+1)+PAE(J-1))/2.*(T(J+1)-T(J-1))/(DX*1.E-2)
     2*1.E-4
      FGB(J)=-1.*DG(J)/8.31/T(J)*(PBE(J+1)-PBE(J-1))/(DX*1.E-2)*1.E-4+DG
     1(J)/8.31/T(J)**2*(PBE(J+1)+PBE(J-1))/2.*(T(J+1)-T(J-1))/(DX*1.E-2)
     2*1.E-4
      FLUA(J)=-1.*D(J)*(CA(J+1)-CA(J-1))/DX
      FLUB(J)=-1.*D(J)*(CB(J+1)-CB(J-1))/DX
4     CONTINUE
      FA4=FLUA(4)+FGA(4)*ST(3)/S
      FB4=FLUB(4)+FGB(4)*ST(3)/S
      FA6=FLUA(6)+FGA(6)*ST(5)/S
      FB6=FLUB(6)+FGB(6)*ST(5)/S
      FA8=FLUA(8)+FGA(8)*ST(7)/S
      FB8=FLUB(8)+FGB(8)*ST(7)/S
      AN(4)=(AN(5)+AN(3))/2.
      AN(6)=(AN(7)+AN(5))/2.
      AN(8)=(AN(9)+AN(7))/2.
      V=(3.*(FA4+FB4)-3.*(FA6+FB6)+(FA8+FB8))/(3.*AN(4)-3.*AN(6)+AN(8))
C     CALCUL DES FLUX DANS LE REPERE DE LA SURFACE
      DO 2 J=4,M-2,2
      IF(AN(J-1)-0.041)7,11,11
7     IF(AN(J+1)-0.041)9,11,11
11    FGA(J)=0.D0
      FGB(J)=0.D0
9     FLUA(J)=FLUA(J)-(CA(J+1)+CA(J-1))/2.*V
      FLUB(J)=FLUB(J)-(CB(J+1)+CB(J-1))/2.*V
2     CONTINUE
      FLUA(M)=-1.*CA(MM)*V
      FLUB(M)=-1.*CB(MM)*V
C     CALCUL DES CONCENTRATIONS
      DO 6 J=3,MMM,2
      CA(J)=CA(J)-DTPS/DX*(FLUA(J+1)-FLUA(J-1))-DTPS/DX*(FGA(J+1)-FGA(J-
     11))*ST(J)/S
      CB(J)=CB(J)-DTPS/DX*(FLUB(J+1)-FLUB(J-1))-DTPS/DX*(FGB(J+1)-FGB(J-
     11))*ST(J)/S
      AN(J)=CA(J)+CB(J)
      IF(AN(J)-0.041)6,6,8
8     AN(J)=0.041D0
      CB(J)=AN(J)/(1.+CA(J)/CB(J))
      CA(J)=AN(J)-CB(J)
6     CONTINUE
      CA(MM)=CA(MM)-DTPS/DXX*(FLUA(M)-FLUA(MMM))-DTPS/DXX*(FGA(M)-FGA(MM
     1M))*ST(MM)/S
      CB(MM)=CB(MM)-DTPS/DXX*(FLUB(M)-FLUB(MMM))-DTPS/DXX*(FGB(M)-FGB(MM
     1M))*ST(MM)/S
      AN(MM)=CA(MM)+CB(MM)
      DZ=V*DTPS
      GAP=GAP+DZ
      DXX=DXX-DZ
      IF(DXX)16,16,17
16    M=M-2
      MM=M-1
      MMM=M-2
      MMMM=M-3
      DXX=DX
C     CALCUL DES PRESSIONS
17    DO 15 J=3,MM,2
      ST(J)=S*(1.-AN(J)/0.041D0)*BETA
      DG1=DLTAG(J)
      T1=T(J)
      Y=CA(J)/AN(J)
      DGF1=248030.-52.7*T1+SU
      DGF2=112530.-16.92*T1
      DGF3=-96470.+21.45*T1
```

```
143.            DGF5=84100.-16.45*T1
144.            DGF4=220500.-52.4*T1+SPU
145.            B2=DG1*1000./2./T1
146.            U0=-1.*DGF1/2./T1+ALOG(1.-Y)-(XU-1.)/2.*B2
147.            U02=DGF2/2./T1+U0+B2/2.
148.            U03=-1.*DGF3/2./T1+U02+B2/2.
149.            PU0=-1.*DGF4/2./T1+ALOG(Y)-(XPU(J)-1.)/2.*B2
150.            PU02=DGF5/2./T1+PU0+B2/2.
151.            UTOT=EXP(U0)+EXP(U02)+EXP(U03)
152.            PUTOT=EXP(PU02)+EXP(PU0)
153.            PAE(J)=PUTOT*1.D+5
154.            PBE(J)=UTOT*1.D+5
155.     15     CONTINUE
156.            TPS=DTPS*FLOAT(N)
157.            TPS1=TPS/AT/3600.
158.            IF(TPS1-INT(TPS1))20,12,20
159.     12     TPS2=TPS/3600.
160.            WRITE(6,100)TPS2,GAP,V
161.     100    FORMAT(10X,'TPS=',F5.1,10X,'GAP=',E14.7,10X,'V=',E14.7)
162.            SIGMA=0.
163.            DO 14 J=3,MM,2
164.            X=(J/2.-1.)*DX*10.
165.            ANA=CA(J)/AN(J)
166.            ANB=CB(J)/AN(J)
167.            P0R0S=AN(J)/0.041
168.            ANAA=(ANA-0.24)*11.670.06
169.            SIGMA=SIGMA+DX*(ANA-0.30)
170.            WRITE(6,101)X,ANA,ANB,P0R0S,ANAA
171.     101    FORMAT(10X,'X=',F6.3,5X,'NPU=',F7.4,5X,'NU=',F7.4,5X,'%DTH=',E14.7,
172.           15X,'ANAA=',F5.1)
173.     14     CONTINUE
174.            WRITE(6,102)SIGMA
175.     102    FORMAT(50X,'SIGMA=',E14.7)
176.     20     CONTINUE
177.     25     STOP
178.            END
```

MODELE DE REDISTRIBUTION EN PHASE GAZEUSE

(géométrie cylindrique)

```
      DIMENSION CA(300),CB(300),T(300),D(300),DG(300),PAE(300),PBE(300),
     1FLUA(300),FLUB(300),FGA(300),FGB(300),DLTAG(300),ST(300),AN(300),X
     2PU(300),R(300),RA(300),DVP(300)
      DOUBLE PRECISION CA,CB,PAE,PBE,FLUA,FLUB,FGA,FGB,AN,U0,PU0,UTOT,PU
     1TOT,R,RA,DVP,Z,R1,ANLIM
      ALPH=5.E+4
      ZMA=0.270
      ZMB=0.270
      R0=0.3
      M=62
      MI=2
      Z0=0.004
      T0=2000.
      P0=1.E+5
      BETA=1.
      DTPS=60.
      TPS=0.
      AT=1.
      TMAX=2200.+273.
      TMIN=1000.+273.
      COEF=2.*(TMAX-TMIN)/R0**2
      XU=2.
      SU=0.
      SPU=0.
      N1=1
      N2=6000
      DO 1 J=2,M,1
      R(J)=(J/2.-1.)*100.D-4
      AN(J)=0.95*0.041D0
      T(J)=TMAX-(TMAX-TMIN)/R0**2*R(J)**2
      XPU(J)=2.
      CA(J)=0.2D0*AN(J)
      CB(J)=0.8D0*AN(J)
      DLTAG(J)=(T(J)-2473.)/1100.*36.7-111.6
44    D(J)=0.34*EXP(-97300./2./T(J))
      DG(J)=9.52/9.*T0/P0*SQRT((ZMA+Z0)*T(J)/2./ZMA/Z0)*1.E-4
      ST(J)=2.*3.14*R(J)*(1.-AN(J)/0.041D0)*BETA
1     CONTINUE
C     INITIALISATION DES PRESSIONS
      DO 5 J=3,M=1,2
      Y=CA(J)/AN(J)
      DG1=DLTAG(J)
      T1=T(J)
      DGF1=248030.-52.7*T1+SU
      DGF2=112530.-16.92*T1
      DGF3=-96470.+21.45*T1
      DGF4=220500.-52.4*T1+SPU
      DGF5=84100.-16.45*T1
      B2=DG1*1000./2./T1
      U0=-1.*DGF1/2./T1+ALOG(1.-Y)-(XU-1.)/2.*B2
      U02=DGF2/2./T1+U0+B2/2.
      U03=-1.*DGF3/2./T1+U02+B2/2.
      PU0=-1.*DGF4/2./T1+ALOG(Y)-(XPU(J)-1.)/2.*B2
      PU02=DGF5/2./T1+PU0+B2/2.
      UTOT=EXP(U0)+EXP(U02)+EXP(U03)
      PUTOT=EXP(PU02)+EXP(PU0)
      PAE(J)=PUTOT*1.D+5
      PBE(J)=UTOT*1.D+5
5     CONTINUE
```

```
19    CONTINUE
      IF(R(MI+2)-R(MI)-30.E-4)30,31,31
30    R1=R(MI)
      CA1=(CA(MI+1)*(R(MI+2)**2-R(MI)**2)+CA(MI+3)*(R(MI+4)**2-R(MI+2)**
     12))/(R(MI+4)**2-R(MI)**2)
      CB1=(CB(MI+1)*(R(MI+2)**2-R(MI)**2)+CB(MI+3)*(R(MI+4)**2-R(MI+2)**
     12))/(R(MI+4)**2-R(MI)**2)
      MI=MI+2
      R(MI)=R1
      CA(MI+1)=CA1
      CB(MI+1)=CB1
      AN(MI+1)=CA1+CB1
31    RA(M)=R(M)
      R(M)=SQRT(R(M-2)**2+RA(M)**2-RA(M-2)**2-DVP(M-1))
      ST(MI)=2.*3.14*R(MI)*(1.-AN(MI+1)/0.041D0)*BETA
      ST(M)=2.*3.14*R(M)*(1.-AN(M-1)/0.041D0)*BETA
      DO 26 J=MI+1,M-1,2
      R(J)=(R(J+1)+R(J-1))/2.
      ST(J)=2.*3.14*R(J)*(1.-AN(J)/0.041D0)*BETA
26    CONTINUE
C     RE-CALCUL DES TEMPERATURES
      IF(R(MI))29,29,28
28    DO 27 J=MI,M,1
      T(J)=TMAX-COEF/2.*R(J)**2+COEF*R(MI)**2*ALOG(R(J)/R(MI))
      DLTAG(J)=(T(J)-2473.)/1100.*36.7-111.6
54    D(J)=0.34*EXP(-97300./2./T(J))
      DG(J)=9.52/9.*TO/PO*SQRT((ZMA+ZO)*T(J)/2./ZMA/ZO)*1.E-4
27    CONTINUE
C     CALCUL DES PRESSIONS
29    DO 15 J=MI+1,M-1,2
      DG1=DLTAG(J)
      T1=T(J)
      Y=CA(J)/AN(J)
      DGF1=248030.-52.7*T1*SU
      DGF2=112530.-16.92*T1
      DGF3=-96470.+21.45*T1
      DGF4=220500.-52.4*T1*SPU
      DGF5=84100.-16.45*T1
      B2=DG1*1000./2./T1
      UO=-1.*DGF1/2./T1+ALOG(1.-Y)-(XU-1.)/2.*B2
      UO2=DGF2/2./T1+UO+B2/2.
      UO3=-1.*DGF3/2./T1+UO2+B2/2.
      PUO=-1.*DGF4/2./T1+ALOG(Y)-(XPU(J)-1.)/2.*B2
      PUO2=DGF5/2./T1+PUO+B2/2.
      UTOT=EXP(UO)+EXP(UO2)+EXP(UO3)
      PUTOT=EXP(PUO2)+EXP(PUO)
      PAE(J)=PUTOT*1.D+5
      PBE(J)=UTOT*1.D+5
15    CONTINUE
      TPS=TPS+DTPS
      TPS1=TPS/AT/3600.
      IF(TPS1-INT(TPS1))22,12,22
12    WRITE(6,100)TPS1,R(MI)
100   FORMAT(10X,'TPS=',F7.3,10X,'R(2)=',E14.7)
      SIGMA=0.
      DO 14 J=MI+1,M-1,2
      X=R(J)*10.
      ANA=CA(J)/AN(J)
      ANB=CB(J)/AN(J)
```

```
C       INITIALISATION DES FLUX
        DO 3 J=2,M,2
        FGA(J)=0.D0
        FGB(J)=0.D0
        FLUA(J)=0.D0
        FLUB(J)=0.D0
3       CONTINUE
        DO 20 N=N1,N2,1
C       CALCUL DES FLUX
        FLUA(MI)=0.
        FLUB(MI)=0.
        FGA(MI)=0.
        FGB(MI)=0.
        DO 4 J=MI+2,M-2,2
        DR=R(J+1)-R(J-1)
        FGA(J)=-1.*DG(J)/8.31/T(J)*(PAE(J+1)-PAE(J-1))/(DR*1.E-2)*1.E-4+DG
       1(J)/8.31/T(J)**2*(PAE(J+1)+PAE(J-1))/2.*(T(J+1)-T(J-1))/(DR*1.E-2)
       2*1.E-4
        FGB(J)=-1.*DG(J)/8.31/T(J)*(PBE(J+1)-PBE(J-1))/(DR*1.E-2)*1.E-4+DG
       1(J)/8.31/T(J)**2*(PBE(J+1)+PBE(J-1))/2.*(T(J+1)-T(J-1))/(DR*1.E-2)
       2*1.E-4
        IF(AN(J-1)-0.041)7,11,11
7       IF(AN(J+1)-0.041)9,11,11
11      FGA(J)=0.D0
        FGB(J)=0.D0
9       FLUA(J)=-1.*D(J)*(CA(J+1)-CA(J-1))/DR
        FLUB(J)=-1.*D(J)*(CB(J+1)-CB(J-1))/DR
4       CONTINUE
C       CALCUL DES CONCENTRATIONS
        DO 6 J=MI+1,M-1,2
        CA(J)=CA(J)-2.*DTPS/(R(J+1)**2-R(J-1)**2)*(FLUA(J+1)*R(J+1)-FLUA(J
       1-1)*R(J-1))-DTPS/3.14/(R(J+1)**2-R(J-1)**2)*(FGA(J+1)*ST(J+1)-FGA(
       2J-1)*ST(J-1))
        CB(J)=CB(J)-2.*DTPS/(R(J+1)**2-R(J-1)**2)*(FLUB(J+1)*R(J+1)-FLUB(J
       1-1)*R(J-1))-DTPS/3.14/(R(J+1)**2-R(J-1)**2)*(FGB(J+1)*ST(J+1)-FGB(
       2J-1)*ST(J-1))
        AN(J)=CA(J)+CB(J)
        IF(AN(J)-0.041)6,6,8
8       AN(J)=0.041D0
        CB(J)=AN(J)/(1.+CA(J)/CB(J))
        CA(J)=AN(J)-CB(J)
6       CONTINUE
C       CALCUL DE LA POROSITE TRANSFEREE
        RA(MI)=R(MI)
        Z=0.D0
        DO 16 J=MI+1,M-1,2
        DVP(J)=(0.041D0-AN(J))*ALPH*EXP(-92500./2./T(J))*DTPS*(R(J+1)**2-R
       1(J-1)**2)/0.041D0
        AN(J)=AN(J)+(0.041D0-AN(J))*ALPH*EXP(-92500./2./T(J))*DTPS
        CB(J)=AN(J)/(1.+CA(J)/CB(J))
        CA(J)=AN(J)-CB(J)
        Z=Z+DVP(J)
16      CONTINUE
        R(MI)=SQRT(RA(MI)**2+Z)
C       CALCUL DES NOUVEAUX RAYONS
        DO 19 J=MI+2,M-2,2
        RA(J)=R(J)
        R(J)=SQRT(R(J-2)**2+RA(J)**2-RA(J-2)**2-DVP(J-1))
        ST(J)=2.*3.14*R(J)*(1.-(AN(J+1)+AN(J-1))/2./0.041D0)*BETA
```

```
      PORBS=AN(J)/0.041
      SIGMA=SIGMA+(R(J+1)**2-R(J-1)**2)*(ANA-0.2)/(R(M)**2-R(MI)**2)
      WRITE(6,101)X,ANA,ANB,PORBS,T(J)
101   FORMAT(10X,'X=',F6.3,5X,'NPU=',F7.4,5X,'NU=',F7.4,5X,'%DTH',E14.7,
     15X,'TEMPERATURE=',F7.1)
14    CONTINUE
      WRITE(6,102)SIGMA
102   FORMAT(50X,'SIGMA=',E14.7)
22    IF(TPS-36000.)20,25,25
25    AT=10.
      DTPS=60.
20    CONTINUE
      STOP
      END
```

matano1

```
      DIMENSION C2(1030),CC(20),SIGMA2(20),DELTA2(20)
      DX=1.E-4
      TPS=113.4*3600.
      M=15
      N2=256
      CMAX=1.00
      CMIN=0.7
      READ(5,100)(C2(J),J=1,N2,M)
100   FORMAT(12F6.3)
      WRITE(6,112)(C2(J),J=1,N2,M)
112   FORMAT(12F6.3)
      KK=N2-M
      DO 50 K=1,KK,M
      J1=K+M
      DO 51 J=K,J1,1
      C2(J)=C2(K)-(C2(K)-C2(J1))*FLOAT(J-K)/FLOAT(M)
51    CONTINUE
50    CONTINUE
      WRITE(6,110)(C2(J),J=1,N2,1)
110   FORMAT(12F6.3)
C     REPERAGE INTERFACE MATANO
      S2=0.
      DO 1 J=2,N2,1
      S2=S2+DX*(C2(J)-CMIN)+DX*(C2(J-1)-C2(J))/2.
1     CONTINUE
      X2=S2/(CMAX-CMIN)
      WRITE(6,111)X2
111   FORMAT(*0X,'X2=',F9.6)
C     CALCUL ABCISSE CORRESPONDANT A CC
      JL=(CMAX-CMIN-0.05)/0.05
      DO 2 IL=1,JL,1
      CC(IL)=CMIN+0.05*FLOAT(IL)
      DO 3 J=1,N2,1
      JJ=N2+1-J
      IF(C2(JJ)-CC(IL))3,3,4
3     CONTINUE
4     Z2=FLOAT(JJ-1)*DX+DX*(C2(JJ)-CC(IL))/(C2(JJ)-C2(JJ+1))
C     CALCUL DE L'INTEGRALE
      L2=JJ+2
      SIG2=0.
      IF(L2-N2)5,5,29
5     IF(Z2-X2)6,7,7
7     DO 8 J=L2,N2,1
      SIG2=SIG2+(C2(J)-CMIN)*DX+DX*(C2(J-1)-C2(J))/2.
8     CONTINUE
29    DDX=FLOAT(L2-2)*DX-Z2
      SIG2=SIG2+DDX*(C2(L2-1)-CMIN)+DDX*(CC(IL)-C2(L2-1))/2.
      SIGMA2(IL)=SIG2+(Z2-X2)*(CC(IL)-CMIN)
      GO TO 9
6     K2=INT(Z2/DX)+3
      DO 10 J=K2,N2,1
      SIG2=SIG2+DX*(C2(J)-CMIN)+DX*(C2(J-1)-C2(J))/2.
10    CONTINUE
      DDX=FLOAT(K2-2)*DX-Z2
      SIG2=SIG2+DDX*(C2(K2-1)-CMIN)+DDX*(CC(IL)-C2(K2-1))/2.
      SIGMA2(IL)=SIG2-(X2-Z2)*(CC(IL)-CMIN)
C     CALCUL DE LA DERIVEE
9     M2=INT(Z2/DX)+1
      IF(INT(Z2/DX)-Z2/DX)11,12,11
11    DELTA2(IL)=(C2(M2+1)-C2(M2))/DX
      GO TO 13
12    DELTA2(IL)=(C2(M2+1)-C2(M2-1))/2./DX
13    D=(SIGMA2(IL))/(DELTA2(IL))/TPS/(-2.)
      WRITE(6,101)CC(IL),D
101   FORMAT(20X,'CONC.=',F5.2,10X,'D=',E14.7)
2     CONTINUE
      STOP
      END
```

matano2

```
      DIMENSION C1(200),C2(200),CC(20),SIGMA1(20),SIGMA2(20),DELTA1(20),
     1DELTA2(20)
      COMPT=1.
      DX=1.E-4
      TPS=3600.*90.
      N2=59
      CMAX=1.
      CMIN=0.
17    READ(5,100)(C2(J),J=1,N2,1)
100   FORMAT(12F6.3)
      WRITE(6,110)(C2(J),J=1,N2,1)
110   FORMAT(12F6.3)
C     REPERAGE INTERFACE MATANO
      S2=0.
      DO 1 J=2,N2,1
      S2=S2+DX*(C2(J)-CMIN)+DX*(C2(J-1)-C2(J))/2.
1     CONTINUE
      X2=S2/(CMAX-CMIN)
      WRITE(6,111)X2
111   FORMAT(40X,'X2=',F9.6)
C     CALCUL ABCISSE CORRESPONDANT A CC
      JL=(0.95-CMIN)/0.05
      DO 2 IL=1,JL,1
      CC(IL)=CMIN+0.05*FLOAT(IL)
      DO 3 J=1,N2,1
      JJ=N2+1-J
      IF(C2(JJ)-CC(IL))3,3,4
3     CONTINUE
4     Z2=FLOAT(JJ-1)*DX+DX*(C2(JJ)-CC(IL))/(C2(JJ)-C2(JJ+1))
C     CALCUL DE L'INTEGRALE
      L2=JJ+2
      SIG2=0.
      IF(L2-N2)5,5,29
5     IF(Z2-X2)6,7,7
7     DO 8 J=L2,N2,1
      SIG2=SIG2+(C2(J)-CMIN)*DX+DX*(C2(J-1)-C2(J))/2.
8     CONTINUE
29    DDX=FLOAT(L2-2)*DX-Z2
      SIG2=SIG2+DDX*(C2(L2-1)-CMIN)+DDX*(CC(IL)-C2(L2-1))/2.
      SIGMA2(IL)=SIG2+(Z2-X2)*(CC(IL)-CMIN)
      GO TO 9
6     K2=INT(Z2/DX)+3
      DO 10 J=K2,N2,1
      SIG2=SIG2+DX*(C2(J)-CMIN)+DX*(C2(J-1)-C2(J))/2.
10    CONTINUE
      DDX=FLOAT(K2-2)*DX-Z2
      SIG2=SIG2+DDX*(C2(K2-1)-CMIN)+DDX*(CC(IL)-C2(K2-1))/2.
      SIGMA2(IL)=SIG2-(X2-Z2)*(CC(IL)-CMIN)
C     CALCUL DE LA DERIVEE
9     M2=INT(Z2/DX)+1
      IF(INT(Z2/DX)-Z2/DX)11,12,11
11    DELTA2(IL)=(C2(M2+1)-C2(M2))/DX
      GO TO 2
12    DELTA2(IL)=(C2(M2+1)-C2(M2-1))/2./DX
2     CONTINUE
      IF(COMPT)15,15,13
13    DO 14 J=1,JL,1
      SIGMA1(J)=SIGMA2(J)
      DELTA1(J)=DELTA2(J)
14    CONTINUE
      COMPT=0.
      N2=177
      GO TO 17
15    DO 16 J=1,JL,1
      D=((SIGMA1(J))/(DELTA1(J))*(DELTA2(J))-SIGMA2(J))/2./TPS/(DELTA2(J
     1))
      WRITE(6,101)CC(J),D
101   FORMAT(20X,'CONC.=',F5.2,10X,'D=',E14.7)
16    CONTINUE
      STOP
      END
```

CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

EN GEOMETRIE SPHERIQUE

```
C          CALCUL DE D  , PROFIL DE CC  CONNU , T  FIXE
      COMMON /A1/C(30),R,I
      DELTAR= 5.E-3
      EPS=1.E-6
       N=19
      M=50
      READ(5,100) (C(I),I=1,N,1)
100   FORMAT(13F6.3)
      WRITE (6,101) (C(I),I=1,N,1)
101    FORMAT (10X,8(E14.7,1X))
       R0=0.
      DO 1 I=1,N,1
      DD=5.E-10
      R=DELTAR*FLOAT(I)+R0
      D0=0
    6 DO 2 J=2,M,1
      D=DD*FLOAT(J)+D0
      X=FD(DD*FLOAT(J-1)+D0)
      Y=FD(D)
      WRITE (6,102) R,D,Y
102   FORMAT (20X,'R=',E10.3,10X,'D=',E10.3,10X,'FD(D)=',E10.3)
      IF(M-J)1,1,4
4     IF(ABS(FD(D))-EPS)1,1,3
3     IF(FD(D)*X)5,1,2
    2 CONTINUE
5     D0=D0-DD
      DD=DD/10.
      GO TO 6
1     CONTINUE
      STOP
      END


      FUNCTION  FD(X)
      COMMON /A1/C(30),R,I
      PI=3.14159265
       C0=0.7
       C1=0.3
      R1=5.E-2
       TPS=3.*3600.
      U=(R+R1)/SQRT(4.*X*TPS)
      V=(R-R1)/SQRT(4.*X*TPS)
C     TEST : DEPASSEMENT
      UL = 12.9
      IF (U-UL) 3,3,4
3     Z0=EXP(-V**2)-EXP(-U**2)
      GO TO 5
4     Z0=EXP(-V**2)
5     CONTINUE
      FD=C1/2.*(ERF(U)-ERF(V))-C(I)-C1/R/SQRT(PI/X/TPS)*Z0  *C0
      RETURN
      END
```

ANNEXE 6

.INTERDIFFUSION UO_2-PuO_2 EN CONDITIONS ISOTHERMES.

.INFLUENCE DU TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE.

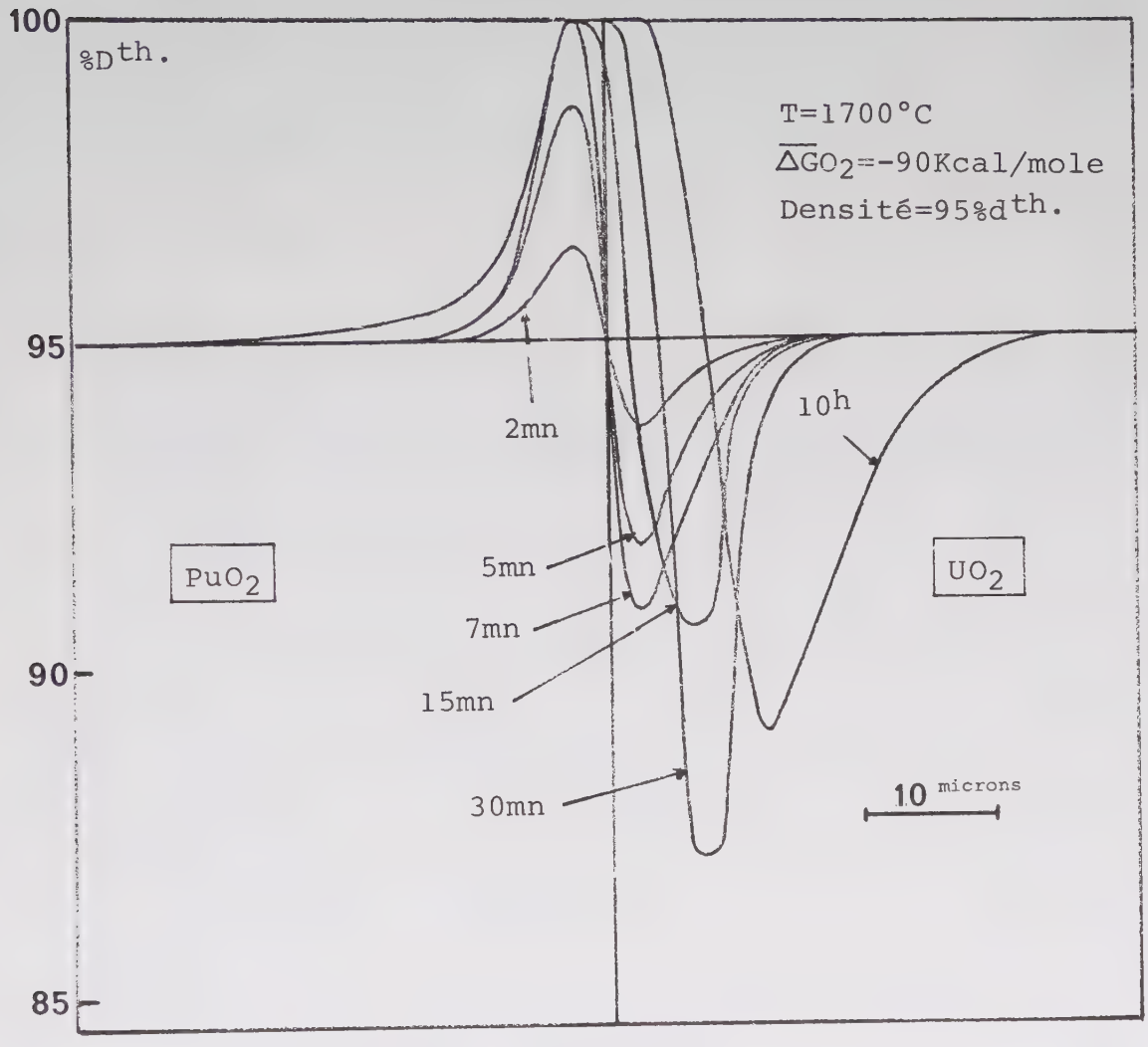
A la lumière des conclusions de notre étude sur la migration des cations sous gradient thermique, qui fait apparaître un phénomène de transport en phase gazeuse à travers la porosité existante, il semble logique que ce mécanisme de transport puisse également intervenir dans les expériences d'interdiffusion en conditions isothermes et vienne donc fausser la détermination du coefficient $\tilde{D}$.

En effet, s'il n'existe pas de gradient thermique, il existe par contre au niveau de l'interface de diffusion un gradient de pressions partielles important, dû au fort gradient de concentration des deux espèces cationiques.

Nous avons appliqué à notre modèle ces nouvelles conditions (interface UO_2-PuO_2 en "marche d'escalier", T = 1700°C, densité = 95 % d^{th}, $\overline{\Delta G}_{O_2}$ = - 90 Kcal/mole). Les conclusions font apparaître que le mécanisme de transport en phase gazeuse auquel on pouvait s'attendre de part et d'autre de l'interface n'a pas lieu, à cause de le densification extrêmement rapide de l'oxyde intervenant dans cette région.Sur la figure n°95,on constate en effet qu'en quelques minutes (7 minutes) l'interface atteint sa densité théorique .Les chemins disponibles pour le transfert de vapeur sont alors totalement obstrués. Le transfert ne peut donc avoir lieu, à cause de cette barrière densifiée au niveau de l'interface et le phénomène d'interdiffusion est donc bien simplement une diffusion en phase solide.

Cette densification rapide s'explique d'ailleurs aisément. En effet, dans les conditions précisées ci-dessus, la pression partielle globale des espèces Uranium est environ dix fois plus forte que celle des espèces Plutonium. Il existe donc un flux résultant de matière de la partie UO_2 vers la partie PuO_2. Ce flux est proportionnel au gradient de pressions partielles ($J = - \tilde{D}g \text{ grad } (P)$), lui-même proportionnel au gradient

de concentration en cations. Dans la zone très étroite de l'interface, ce flux sera donc très important, à cause du fort gradient de concentrations. Par contre, en dehors de cette zone, les gradients de concentrations en cations sont inexistants et donc le flux de matière en phase gazeuse le sera aussi. Ainsi, le flux important créé au niveau de l'interface va-t-il immédiatement être bloqué au lieu de se propager profondément dans l'échantillon. Ce blocage entraîne donc une accumulation rapide de matière à l'interface, côté PuO_2, ce qui implique une densification immédiate du matériau.



INTERDIFFUSION UO_2-PuO_2.EVOLUTION DE LA DENSITE A L'INTERFACE AU COURS DU TEMPS (transport en phase gazeuse).

FIGURE 95

REFERENCES

[1] C.OTTER, D.CALAIS, L.ARLES
Rapport CEA. Note technique SEAMA 145 (1976)

[2] R.L.GIBBY
JNM 38, 2 (1971) 163

[3] J.C.WEILBACHER
Thèse Paris VI (1972)

[4] M.MOUCHNINO
Rapport CEA. Note technique n° 260 (juillet 1973).

[5] M.BOBER, G.SCHUMACHER
Rapport KFK - 1904 (Avril 1974)

[6] M.CONTE, Y.GUERIN, J.P.GATESOUPE
Rapport CEA. Note technique SPuI n° 398 (Juillet 1977)

[7] J.L.BATES, J.A.CHRISTENSEN, W.E. ROAK
Nucleonics 20 (1962) 88

[8] C.P.RUIZ, J.M.GERHART, H.W.ALTER, L.F. EPSTEIN
Trans. Am. Nucl. Soc. 6 (1963) 82

[9] T.A.LAURITZEN, P.E.NOVAK, J.H.DAVIES
General Electric Company (USA) Report GEAP-4466 (1966)

[10] D.R.O'BOYLE, F.L. BROWN, J.E.SANECKI
JNM 29 (1969) 27

[11] M.BOBER, C.SARI, G.SCHUMACHER
JNM 39 (1971)

[12] M.BOBER, C.SARI, G.SCHUMACHER
Trans. Am. Nucl. Soc. 12 (1969) 603

[13] M.G.CHASANOV, D.F.FISCHER
Rapport ANL-7703 (Juillet 1970)

[14] H.BEISSWENGER, M.BOBER, G.SCHUMACHER
JNM 21 (1967) 38-52

[15] H.BEISSWENGER, M.BOBER, G.SCHUMACHER
Proc. IAEA Symp. Plutonium as a reactor fuel, Vienna pp.273-282
(1967)

[16] M.MOUCHNINO
Rapport CEA. Note technique SPuI n° 211 (Avril 1972)

[17] F.A.NICHOLS
JNM 84 (1979)

[18] M.BOBER, C.SARI, G.SCHUMACHER
JNM 40 (1971) 341-345

[19] M.H.RAND, T.L.MARKIN
Thermodynamics of nuclear materials (IAEA, Vienna, 1968) p.637

[20] R.O.MEYER, D.R.O'BOYLE, E.M. BUTLER
JNM 47 (1973) 265

[21] M.BOBER, G.SCHUMACHER
Advance in Nuclear Science and Technology, Vol.7 (Academic Press. New-York, 1973) 121

[22] M.BOBER, G.SCHUMACHER, D.GEITHOFF
JNM 47 (1973) 187-197

[23] M.BOBER, H.KLEYKAMP, G.SCHUMACHER
Nuclear Technology. Vol.26 (1975)

[24] D.R.OLANDER
Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. ERDA (1976)

[25] R.K.EDWARDS, A.E.MARTIN
Thermodynamics. Vol.1 (IAEA. Vienna 1965) vol.2
+ J.S. NADEAU
J.of Am.Ceram.Soc. 52, 1 (1969)

[27] F.SCHMITZ, G.DEAN, M.HALACHMY
JNM 40 (1971) 325

[28] T.L.MARKIN, M.H.RAND
Thermodynamics IAEA Vienne (1965) p.145 Vol.1
+ E.R.GARDNER, T.L.MARKIN, R.STREET
J.Inorg. Nucl. Chem. (1965) Vol.27, p.541-551

[29] C.SARI, U.BENEDICT, M.BLANK
JNM 35 (1970) 267

[30] P.E.POTTER
IAEA-PL-463/7 (1972)

[31] Rapport CEA. Note technique SEAMA n° 191

[32] M. DE FRANCO, J.P.GATESOUPE
Rapport CEA. Note technique SEAMA n° 119 (1975)

[33] Hj.MATZKE
Plutonium and other actinides (5ème conférence internationale BADEN-BADEN, 1975) (North Holland 1976) p.801

[34] C.RONCHI, H.BLANCK
Plutonium and other actinides (4ème conférence internationale SANTA-FE, 1970)

[35] N.A.JAVED, J.ROBERTS
Rapport ANL-7901 (Février 1972)

[36] B.T.WILLIES
Nature 197 (1963) p.755
Proc. Royal Soc. London A 274 (1963) p.122
J.Phys. (Paris) 25 (1964) p.431

[37] C.R.CATLOW
Proc.Royal Soc. London A 353 (1977) 533-561

[38] M. DE FRANCO, J.P.GATESOUPE
Plutonium and other actinides - BADEN-BADEN 1975 - 1976 North Holland publishing company, Amsterdam.

[39] F.SCHMITZ, A.MARAJOFSKY
Thermodynamics of nuclear material 1974. IAEA, Vienne (1975)457
+ L.MANES, B.MANES-POZZI
Plutonium and other actinides. BADEN-BADEN 1975

[40] C.MONTY
Défauts ponctuels dans les solides. Confolant 1977. Les Editions de Physique. p.345-385.

[41] F.SCHMITZ, R.LINDNER
Radiochim. Acta 1 (1963) 218

[42] S.BAYOGLU
Communication personnelle

[43] T.L.MARKIN, M.H.RAND
Thermodynamics, vol.1, p.145, IAEA (1965)

[44] D.J.BEVAN, J.KORDIS
J.inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1509

[45] J.R.SIMS, R.N.BLUMENTHAL
High Temp. Sci. 8 (1976) 99-128

[46] J.M.BEVAN
J.Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 49

[47] S.BAYOGLU
Thèse à paraître (Orsay 1981)

[48] E.A.AITKEN, R.E.FRYXELL
Trans.An. Nucl. Soc. 8 (1965)

[49] E.A.AITKEN, C.N.CRAIG, S.K.EVANS
JNM 30 (1969) 57

[50] M.G.ADAMSON, R.F.CARNEY
JNM 54 (1974) 121

[51] + D.I. NORRIS
JNM 46 (1973) 244
+ F.QUICK, C.SARI
JNM 47 (1973) 219

[52] R.DUCROUX, M.FROMONT, Ph.JEAN-BAPTISTE, A.PATTORET
JNM 92 (1980) 325-333

[53] P.FABRY
Thèse de spécialité. Grenoble (Juillet 1970)

[54] M.G.ADAMSON, R.F.A.CARNEY
AERE R 6830 - UKAEA Harwell (Octobre 1972)

[55] R.DUCROUX
Rapport CEA-R-5020 (1979)

[56] A.WOJAKOWSKA, M.FROMONT, R.DUCROUX
Rapport CEA. Note technique SEAMA n° 219 (Juillet 1978)

[57] SU-U-PYUN, F.MULLER
High Temp. High Press (1977) 9

[58] + L.S.DARKEN, R.A. ORIANI
Acta Met. (1954) 15
+ F.WINTER, H.G.DRICKAMER
J.Chem. Phys. 24 (1956) 492
+ T.A. LEBEDEV
Metallurgy (Leningrad) 15 (1940) 61
+ S.CHAPMAN
J.Am.Chem. Soc.48 (1926) 2577

[59] + S.R. DE GROOT, P.MAZUR
North-Holland 1963 - non equilibrium Thermodynamics
+ Y.ADDA, J.PHILIBERT
P.U.F. 1966. La diffusion dans les solides

[60] J.P. TRAVERSE et R.FLAMAND
Conf. on Chemical Thermodynamic, VIENNE (1973)

[61] G.GALLET
Communication personnelle

[62] F.A.NICHOLS, G.P.MARINO, H.OCKEN
Transport phenomena in ceramics. Eds.A.R.COOPER et A.H.HEUER
(Plenum Press, New-York, 1975) p.75

[63] J.DROWART, A.PATTORET, S.SMOES
Proc.British Ceramic Soc. 8 (1967) 1089

[64] R.J.ACKERMANN, P.W.GILLES, R.J.THORN
J.Chem.Phys. 25 (1956) 1089

[65] Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases, Technical report series n°39, IAEA, Vienne (1965)

[66] R.J.ACKERMAN, R.L.FAIRCLOTH, M.H.RAND
J.Phys.Chem.70 (1966) 3698

[67] D.BALESDENT, L.SCHUFFENECKER
C.R.Acad.Sc.Paris, t.272 (17 mai 1971) Série C - 1703

[68] M. DE FRANCO, J.P.GATESOUPE
Rapport CEA. Note technique SEAMA n° 113 (Août 1975)

[69] C.F.CLEMENT
JNM 68 (1977) 63-68

[70] F.A.NICHOLS
JNM 30 (1969) 143

[71] W.OLDFIELD, A.J.MARWORTH
Mater.Sci.Eng.4 (1969) 353

[72] P.F.SENS
JNM 43 (1972) 293

[73] F.A.NICHOLS
JNM 84 (1979) 319-326

[74] E.E.GRUBER
J.Appl.Phys. 38 (1967) 243

[75] S.GUARRO, D.R.OLANDER
JNM 57 (1975) 136-144

[76] C.F.CLEMENT, M.W.FINNIS
JNM 75 (1978) 193-200

[77] D.R.OLANDER
JNM 49 (1973/74) 35

[78] R.O.MEYER
JNM 50 (1974) 11

[79] R.O.MEYER
JNM 52 (1974) 326

[80] D.R.OLANDER
JNM 52 (1974) 329

[81] D.R.OLANDER
JNM 49 (1973/74) 21

[82] L.LANDEAU, E.LIFCHITZ
Statistical Physics (p.257) Pergamon Press (1959)

[83] J.O.HIRSHFELDER, C.F.CURTISS, R.B.BIRD
Molecular theory of gases and liquids (John Wiley - New-York, and Chapman and Hall, London, 1954) p.10

[84] M.G.ADAMSON, E.A.AITKEN
IAEA-PL-463/12 (Août 1972)

[85] M.HOCH, F.J.FURMAN
Thermodynamics vol.2/517, IAEA (1965)

[86] T.L.MARKIN, E.C.CROUCH
J.Inorg.Nucl.Chem. 1970, vol.32, p.77

[87] E.M.BUTLER, R.O.MEYER
JNM 47 (1973) 229-240

[88] G.R.CHILTON, J.EDWARDS
JNM 78 (1978) 182-191

[89] Hj.MATZKE, R.A.LAMBERT
JNM 64 (1977) 211-219

[90] Y.S.TOULOUKIAN, R.W.POWELL, C.Y.HO, P.G.KLEMENS
Thermophysical properties of matter. Vol.2 IFI/PLENUM. New-York-Washington (1970)

[91] R.O.MEYER, E.M.BUTLER, D.R.O'BOYLE
ANL-7929 (Mai 1972)

[92] J.I.BRAMMAN, H.J.POWELL
J.Br.Nucl.Energy Soc.14 (1975) Jan.n° 1, 63-75

[93] M.CONTE, M.MOUCHNINO, F.K.SCHMITZ
Nuclear Technology vol.16 (Octobre 1972)

[94] F.ANSELIN
Rapport CEA. Note technique SPuI n° 339 (Septembre 1975)

[95] G.DEAN, R.LALLEMENT, J.F.MARIN, H.MIKAILOFF
Rapport CEA. Rapport DECPu n° 6 (1974)

[96] J.FOULETIER
Thèse spécialité. Grenoble (Juillet 1970)

[97] D.R.STULL, H.PROPHET
JANAF. Thermo chemical Tables. NSROS-NDS-37. Second Edition (1971)

[98] W.J.LACKEY, F.I.HOMAN, A.R.OLSEN
Nuclear Technology vol.16 (Octobre 1972) 120

[99] S.K.EVANS, E.A. AITKEN
GEAP-14036 (Janvier 1975)

[100] S.K.EVANS, E.A.AITKEN, C.N.CRAIG
JNM 30 (1969) 57-61

[101] C.SARI, G.SCHUMACHER
JNM 61 (1976) 192-202

[102] D.R.O'BOYLE, R.O.MEYER
Panel meeting on the behavior and chemical state of fission products in irradiated fuels". IAEA, Vienne, Août 1972

[103] P.E.BLACKBURN, C.E.JOHNSON
Trans.Am.Nucl.Soc. Vol.17 (1973)

[104] H.KAMPF, H.ELBEL, F.DEPISCH
Rapport KFK-1575 (1972)

[105] J.P.GATESOUPE
Rapport CEA. Note technique SEAMA n° 60 (Octobre 1974)

[106] J.C.VAN CRAEYNEST, J.C.WEILBACHER
JNM 26 (1968) 132

[107] + Hj.MATZKE J.N.M.30(1969)26
+R.J.HAWKINS,C.B.ALCOCK J.N.M.26(1968)112
+J.F.MARIN,P.CONTAMIN J.N.M.30(1969)16-25
+G.REIMER,H.L.SCHERFF J.N.M.39(1971)183

Manuscrit reçu le 4 septembre 1981

Vu et approuvé

ORSAY, le 14 mai 1981

Les Membres du Jury